

**Darstellung und Eigenschaften
neuer Substitutionsprodukte der Hexacarbonyle
des Chroms, Molybdäns und Wolframs**

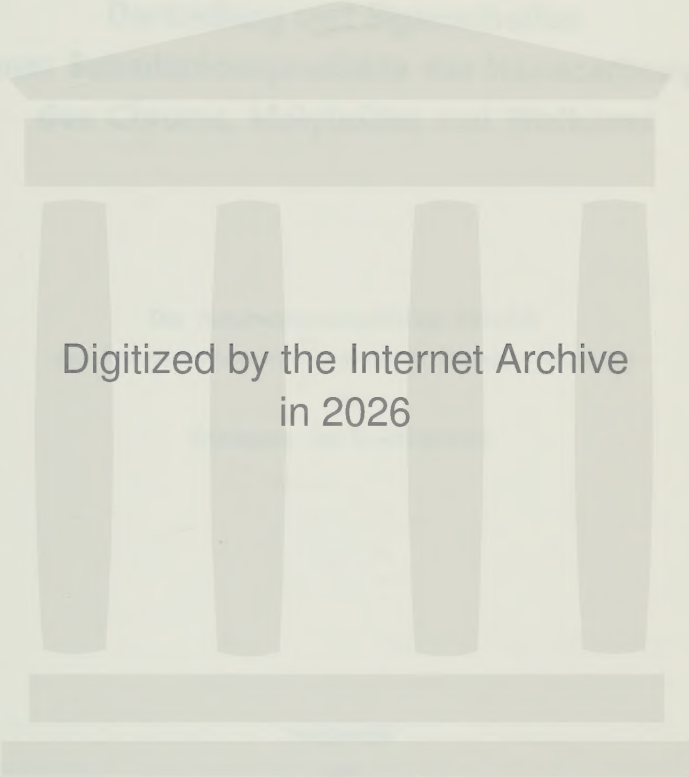
VON

Günther Lehnert

aus

Bamberg

1969



Digitized by the Internet Archive
in 2026

**Darstellung und Eigenschaften
neuer Substitutionsprodukte der Hexacarbonyle
des Chroms, Molybdäns und Wolframs**

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Günther Lehnert

aus

Bamberg

Als Dissertation genehmigt
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 20. 10. 1969

Dekan: Universitätsprofessor Dr. F.Tichy

1. Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. H.Behrens
2. Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. K.Brodersen

Meinen lieben Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde am
Institut für Anorganische Chemie
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg
unter Leitung von
Herrn Professor Dr. Helmut Behrens
ausgeführt.

Für die Diskussion der IR-Spektren danke ich
Herrn Priv. Doz. Dr. E. Lindner.

Inhaltsverzeichnis

=====

Allgemeiner Teil

=====

Einleitung.....	1
I) Umsetzungen der Cycloheptatrien-metall-tricarbonyle der VI.Nebengruppe mit zweizähligen N-Heterocyclen...	2
II) Eigenschaften von $[M(CO)_3D]_2$ (M=Mo,W;D=bipy,phen)	
A) Umsetzungen von $[Mo(CO)_3bipy]_2$ mit einzähligen N- und P-Basen.....	12
B) Oxydation von $[M(CO)_3D]_2$ (M=Mo,W;D=bipy,phen)....	13
C) Reduktion von $[Mo(CO)_3bipy]_2$	19
D) Umsetzungen von $[M(CO)_3bipy]_2$ (M=Mo,W) mit SO_2 ...	22
E) Umsetzung von $[Mo(CO)_3bipy]_2$ mit NO.....	23
III) Darstellung und Eigenschaften neuer, substituierter Carbonylmetallate(O) des Typs $[M(CO)_3DX]^-$ aus (C_7H_8) $M(CO)_3$ (M=Cr,Mo,W;D=bipy,phen;X=einzählige, anionische Liganden).....	26
A) Darstellung und Eigenschaften von $[Mo(CO)_3bipyX]^-$ (X=Cl,Br,J).....	26
B) Darstellung und Eigenschaften von $[M(CO)_3DX]^-$ (M=Cr,Mo,W;D=bipy,phen;X=CN,NCS,N ₃ ,SH) und von $[Mo_2(CO)_6bipy_2BH_4]^-$	32
IV) Umsetzungen von Cycloheptatrien-molybdän-tricarbo- nyl mit en und verschiedenen Anionen.....	39
V) Umsetzungen von $(C_4H_6)_2Mo(CO)_2$ mit dreizähligen Liganden.....	40

VI) Diskussion der IR-Spektren

A) IR-Spektren der Verbindungen $M(CO)_3DL$ $[M=Cr, Mo, W; D=bipy, phen; L=CH_3OH, THF, (C_2H_5)_2O,$ $(CH_3)_2CO, CH_3CN]$	42
B) IR-Spektren von $[M(CO)_3bipy]_2$ ($M=Cr, Mo, W$) und $[M(CO)_3phen]_2$ ($M=Mo, W$).....	45
C) IR-Spektren von $M(CO)_3bipyL$ ($M=Mo; L=C_5H_5N,$ $NH_3, P\emptyset_3, \emptyset PCl_2$).....	49
D) IR-Spektren von $[Mo(CO)_3DJ_2]_2, [Mo(CO)_2DJ]_2$ $[Mo(CO)_2D_2J]J$ und $[Mo(CO)_2D_2J]J_3$ ($D=bipy, phen$)...	51
E) IR-Spektrum von $[Mo(CO)_3bipy]_2^{2-}$	52
F) IR-Spektrum von $Mo(CO)_3bipySO_2$	55
G) IR-Spektrum von $[MoNO(CO)_2bipy]_2$	56
H) IR-Spektren von Verbindungen des Typs $[M(CO)_3DX]^-$ ($M=Cr, Mo, W; D=bipy, phen; X=Cl, Br, J, CN, NCS, N_3, SH$)...	56
I) IR-Spektren von Verbindungen des Typs $[Mo(CO)_3enX]^-$ ($X=CN, NCS, N_3$).....	61
J) IR-Spektrum von $Mo(CO)_2(TP)_2$	63

Experimenteller Teil

=====

I) Arbeitsmethodik.....	65
II) Darstellung der Ausgangssubstanzen.....	67
III) Umsetzungen von $C_7H_8M(CO)_3$ ($M=Cr, Mo, W$) mit bipy bzw. phen in polaren Lösungsmitteln.....	68
IV) Umsetzungen von $C_7H_8M(CO)_3$ ($M=Mo, W$) mit bipy bzw. phen in unpolaren Lösungsmitteln.....	70

V)	Umsetzungen von $C_7H_8Cr(CO)_3$ mit bipy bzw. phen in unpolaren Lösungsmitteln.....	71
VI)	Darstellung von $[Cr(CO)_3bipy]_2$	71
VII)	Umsetzungen von $[Mo(CO)_3bipy]_2$ mit einzähnigen N- und P-Liganden.....	72
VIII)	Oxydation von $[Mo(CO)_3D]_2$ (D=bipy, phen).....	74
IX)	Reduktion von $[Mo(CO)_3bipy]_2$	76
X)	Umsetzungen von $[Mo(CO)_3bipy]_2$ mit SO_2	76
XI)	Umsetzung von $[Mo(CO)_3bipy]_2$ mit NO.....	77
XII)	Darstellung von $[N(CH_3)_4][Mo(CO)_3bipyX]$ (X=Cl, Br, J).....	77
XIII)	Darstellung der Verbindungen $[M(CO)_3DX]^-$ (M=Cr, Mo, W; D=bipy, phen; X=CN, NCS, N_3 , SH).....	78
XIV)	Darstellung von $Na[Mo_2(CO)_6bipy_2BH_4]$	83
XV)	Umsetzungen von $C_7H_8Mo(CO)_3$ mit en und X^- (X=CN, NCS, N_3).....	84
XVI)	Darstellung von $(OC)_3Mo(en)_3Mo(CO)_3$	85
XVII)	Darstellung von $Mo(CO)_2(TP)_2$	85
	Zusammenfassung.....	86
	=====	

Allgemeiner Teil

An den Cycloheptatrien-metall-tricarbonylen der VI. Nebengruppe, $C_7H_8M(CO)_3$ ($M = Cr, Mo, W$), insbesondere an dem stabilsten und am leichtesten zugänglichen Vertreter dieser Verbindungen, dem $C_7H_8Mo(CO)_3$, wurden bisher eine Vielzahl von Reaktionen durchgeführt, wobei entweder Substitution des Cycloheptatriens durch andere Liganden oder Veränderungen des olefinischen Ringes im Vordergrund standen.

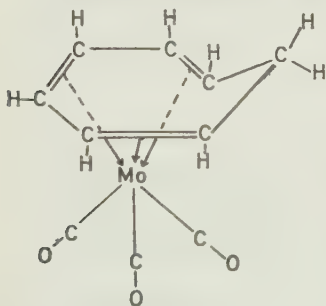


Abb.1

Struktur des $C_7H_8Mo(CO)_3$

Es ist bezeichnend, daß alle Versuche fehlschlagen, die drei CO-Reste unter Erhalt des C_7H_8 -Liganden durch andere Donor-Acceptor-Gruppen zu ersetzen¹⁾, da die Bindungsverfestigung des CO hier offenbar schon so stark ist, daß alle aus der Chemie der reinen Carbonyle bekannten Substitutions-

reaktionen versagen. Vielmehr wird das Cycloheptatrien leicht durch Liganden, wie Isonitrile²⁾, Trialkyl- und Triarylphosphine, Triphenylarsin und -stibin, $(C_6H_5)_2PCl$, $C_6H_5PCl_2$,

1) M.Bennett, L.Pratt und G.Wilkinson, J.chem.Soc.(London) 1961, 2037.

2) F.A.Cotton und F.Zingales, J.Amer.chem.Soc. 83, 351 (1961).

PCl_3 , AsCl_3 , SbCl_3 , Diäthylentriamin^{1,3)}, Diphenylphosphin⁴⁾, Phosphinoxide und gemischte Phosphine⁵⁾, Tris(dimethylamin)-phosphin⁶⁾, $\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_2$, $\text{CH}_3\text{PFN}(\text{CH}_3)_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{NPF}_2$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{PFN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ^{7,8)} unter Bildung von Verbindungen der allgemeinen Formel $\text{L}_3\text{M}(\text{CO})_3$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) verdrängt. Auch schwefelhaltige Donatorgruppen wie $(\text{CH}_3)_2\text{S}$, $(\text{CH}_2)_4\text{S}$ oder Thioharnstoff bilden mit $\text{C}_7\text{H}_8\text{M}(\text{CO})_3$ Tricarbonylverbindungen des gleichen Typs⁹⁾.

Versuche, das dreizählige Cycloheptatrien in den $\text{C}_7\text{H}_8\text{M}(\text{CO})_3$ -Komplexen des Chroms, Molybdäns und Wolframs durch zweizählige Liganden zu substituieren, wurden bisher noch nicht beschrieben.

I) Umsetzungen der Cycloheptatrien-metall-tricarbonyle
 =====
der VI. Nebengruppe mit zweizähligen N-Heterocyclen.
 =====

In der Literatur sind bisher nur wenige Verbindungen bekannt, in denen polare Lösungsmittel als einzählige Liganden fungieren. J.W.Stolz et al.¹⁰⁾ gelang es, in Lö-

-
- 3) E.W.Abel, M.A.Bennett und G.Wilkinson, J.chem.Soc. (London) 1952, 2323.
 4) J.G.Smith und D.T.Thompson, J.chem.Soc.(London) A, 1967, 1694.
 5) F.Zingales, F.Canziani und N.Satorelli, Gazz.Chim.Ital. 94, 841 (1964).
 6) R.B.King, Inorg.Chem. 2, 531 (1963).
 7) R.Schmutzler, Chem.Ber. 98, 552 (1965).
 8) R.Schmutzler, Inorg.Chem. 3, 415 (1964).
 9) F.A.Cotton und F.Zingales, Chem. and Ind. 1960, 1219.
 10) J.W.Stolz, G.R.Dobson und R.K.Sheline, Inorg.Chem. 2, 323 (1963).

sungen von $M(CO)_6$ ($M = Cr, Mo, W$), die längere Zeit einer UV-Bestrahlung ausgesetzt waren, CO-Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung $M(CO)_5L$ ($M = Cr, Mo, W$) IR-spektroskopisch zu identifizieren (L ist dabei z.B. CH_3OH , THF, DMF und andere polare Lösungsmittel). Während die Isolierung dieser Pentacarbonyl-verbindungen wegen ihrer Zersetzlichkeit in den meisten Fällen nicht gelang, konnten die Tricarbonylstufen $Mo(CO)_3(THF)_3$ ¹¹⁾, $Mo(CO)_3(diglym)_3$ ¹²⁾, $(OC)_3Mo(C_4H_8O_2)_3Mo(CO)_3$ ¹³⁾ ($C_4H_8O_2 =$ Dioxan) und $(CH_3CN)_3M(CO)_3$ ($M = Mo, W$)¹⁴⁾ analysenrein dargestellt werden. Alle diese Verbindungen erweisen sich als vorzügliche Ausgangssubstanzen für die Darstellung substituierter Hexacarbonyle des Molybdäns und Wolframs, da in allen Fällen die Bindung zwischen dem Metall und dem Lösungsmittel sehr labil ist.

Setzt man die Molybdän- und Wolframverbindung $C_7H_8M(CO)_3$ in polaren Lösungsmitteln, wie Methanol, Diäthyläther, THF, Aceton oder Acetonitril, mit den zweizähligen N-Liganden 2.2'-Bipyridyl (bipy) oder 1.10-Phenanthrolin (phen) bei Raumtemperatur etwa 20 Stunden um, so erhält man Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $M(CO)_3DL$ ($M = Mo, W$; $D = bipy, phen$; $L =$ Lösungsmittel), wobei charakteristisch ist, daß sowohl O- als auch N-Donatoren koordiniert werden. Weitere Versuche zeigen, daß $C_7H_8M(CO)_3$ ($M = Mo, W$) ohne

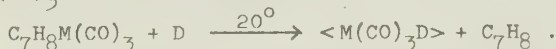
11) W.Grimme, Chem.Ber. 100, 113 (1967).

12) R.P.M.Werner und T.H.Coffield, Chem. and Ind. 1960, 936.

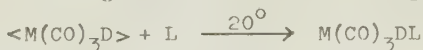
13) W.Hieber und F.Mühlbauer, Z.anorg.allg.Chem. 221, 337 (1935).

14) B.F.Ross, J.G.Grasselli, W.M.Ritchey und H.D.Kaes,
Inorg.Chem. 2, 1023 (1963).

bipy oder phen mit den genannten Lösungsmitteln bei Raumtemperatur keine Reaktion eingeht, so daß als erster Reaktionsschritt die Bildung eines hochreaktiven, pentakordinierten, d.h. koordinativ ungesättigten, Komplexes $\langle M(CO)_3D \rangle$ wahrscheinlich ist:



Dieser reagiert dann mit dem Lösungsmittel L gemäß:



weiter. Es kann jedoch nicht völlig ausgeschlossen werden, daß intermediär ein Komplex der Zusammensetzung $C_7H_8M(CO)_3D$ entsteht, in dem das normalerweise dreizählige Olefin einzähnig koordiniert ist und daher äußerst leicht abgespalten werden kann. Jedoch soll später noch aufgezeigt werden, daß viele Argumente gegen diese einzähnige Koordination des C_7H_8 sprechen.

Im Gegensatz zu den Molybdän- und Wolframverbindungen zeigt das $C_7H_8Cr(CO)_3$ mit bipy bzw. phen in polaren Lösungsmitteln bei Raumtemperatur keine Reaktion. Erhitzt man jedoch auf $60 - 80^\circ$, so können, z.B. in Methanol, nach 1 bis 2 Tagen schwarze Kristalle erhalten werden. Bei der Umsetzung mit bipy erweisen sich diese, wie erwartet, als



Mit phen entsteht jedoch unter partieller Eliminierung von CO das schwarze, unlösliche $Cr(CO)_2phen_2^{15)}$:

15) H.Behrens, E.Lindner und J.Rosenfelder, Chem.Ber. 99, 2745 (1966)



Auch bei einem Unterschuß an 1,10-Phenanthrolin kann kein $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{phenCH}_3\text{OH}$ isoliert werden.

Die auf diesem Wege erstmalig erhaltenen, diamagnetischen Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $\text{M}(\text{CO})_3\text{DL}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$), die in Tab. 1 zusammengestellt und in der Literatur bisher noch nicht beschrieben sind, erweisen sich als dunkelviolett oder schwarz gefärbte Kristalle und zeigen in Lösung keine Leitfähigkeit.

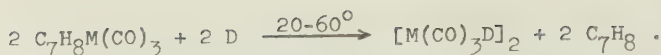
Tab. 1: Neue Verbindungen der Zusammensetzung $\text{M}(\text{CO})_3\text{DL}$

$\text{Cr}(\text{CO})_3\text{bipyCH}_3\text{OH}$	$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipyCH}_3\text{CN}$
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipyCH}_3\text{OH}$	$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{phenCH}_3\text{OH}$
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipyO}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{phenO}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipyOC}_4\text{H}_8^+)$	$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{phenOC}_4\text{H}_8^+)$
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipyCH}_3\text{COCH}_3$	$\text{W}(\text{CO})_3\text{bipyO}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

+) $\text{OC}_4\text{H}_8 = \text{THF}$

Anmerkung: Auf prinzipiell gleichem Wege können analog zusammengesetzte Verbindungen mit weiteren O- bzw. N-haltigen Solvenzien dargestellt werden.

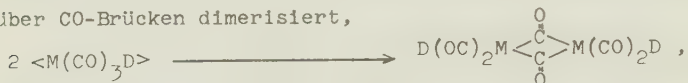
Ganz anders verläuft dagegen die Umsetzung der Molybdän- oder Wolframverbindung $\text{C}_7\text{H}_8\text{M}(\text{CO})_3$ mit den N-Heterocyclen bipy bzw. phen in unpolaren Lösungsmitteln, wie Petroläther oder Benzol. Hierbei entstehen, unter quantitativer Eliminierung des Olefins, in sehr guten Ausbeuten die bisher noch nicht bekannten Verbindungen des Typs $[\text{M}(\text{CO})_3\text{D}]_2$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{D} = \text{bipy}, \text{phen}$):



Auch hier muß angenommen werden, daß zuerst nach:



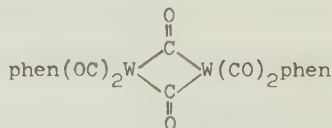
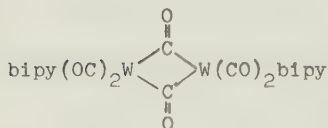
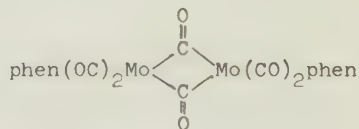
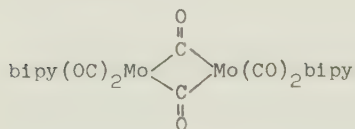
das pentakoordinierte $<\text{M}(\text{CO})_3\text{D}>$ entsteht, das sich dann über CO-Brücken dimerisiert,



da, im Gegensatz zu den vorher beschriebenen Versuchen in polaren Lösungsmitteln, keine einzähnigen Liganden zur Verfügung stehen. Jedenfalls geht aus diesen Ergebnissen eindeutig hervor, daß C_7H_8 nicht in der Lage ist, die 6. Koordinationsstelle des $<\text{M}(\text{CO})_3\text{D}>$ als einzähniger Ligand zu besetzen.

Die Reaktionen, bei denen kein CO eliminiert wird, setzen, insbesondere mit phen, bereits bei Raumtemperatur ein; zur Beschleunigung der Umsetzung erwärmt man zweckmäßigerweise im Einschlußrohr auf etwa 60° .

Die auf diesem Wege erhaltenen, violetten, diamagnetischen Verbindungen



sind in unpolaren, organischen Lösungsmitteln völlig unlös-

lich, in polaren Solvenzien, wie Aceton und THF, mit intensiver Farbe, unter Bildung von $M(CO)_3DL$ (L = Lösungsmittel), wenig löslich. Da in halogenhaltigen Lösungsmitteln, z.B. CH_2Cl_2 oder $CHCl_3$, rasche Zersetzung eintritt, konnten Molekulargewichtsbestimmungen nicht durchgeführt werden.

Sämtliche Verbindungen sind gegen Sauerstoff, zum Teil auch gegen Licht, sehr empfindlich. Während der Molybdän-Bipyridyl-Komplex unter N_2 , bei Ausschluß direkter Sonneneinstrahlung, gut haltbar ist, erweist sich die entsprechende Wolframverbindung unter den gleichen Bedingungen als inständig und muß daher bei -30° im Dunkeln aufbewahrt werden. Da sich die beiden Phenanthrolin-Komplexe auch bei dieser Temperatur und unter N_2 im Laufe weniger Tage zersetzen, müssen alle Messungen sofort nach der Darstellung durchgeführt werden.

Die IR-Spektren der beschriebenen Verbindungen zeigen im Bereich von ca. $1600 - 1670\text{ cm}^{-1}$ scharfe Absorptionen, die eindeutig Brücken-CO-Schwingungen zuzuordnen sind. Wie im IR-Teil dieser Arbeit später noch ausführlich begründet wird, sind die beiden in Abb. 2 dargestellten Strukturmodelle zu diskutieren.

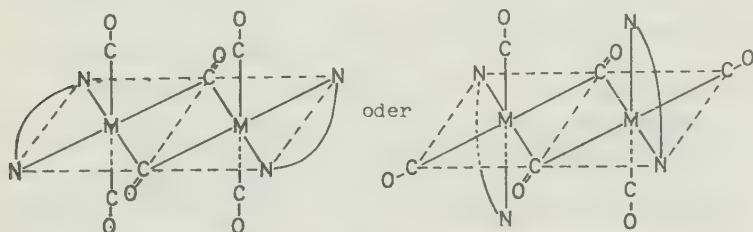


Abb. 2 Wahrscheinliche Strukturen für $[M(CO)_3D]_2$

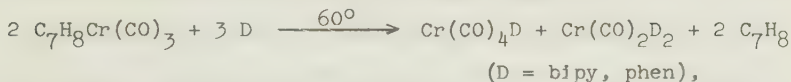
Damit ist es erstmals gelungen, neben den Verbindungstypen $M(CO)_4D^{16,17)}$, $M(CO)_2D_2^{15,18)}$ und $MD_3^{18,19)}$ ($M = Cr, Mo, W$; $D = bipy, phen$), in der VI. Nebengruppe auch den Typ CO-verbrückter Metall-tricarbonyl-verbindungen $[M(CO)_3D]_2$ mit den genannten N-Heterocyclen als Liganden darzustellen. Das ist deswegen besonders bemerkenswert, weil, außer den von Bock und tom Dieck²⁰⁾ beschriebenen Verbindungen $[Mo(CO)_3L_2]_2$ ($L =$ verschiedene Phosphin-imine), CO-verbrückte Komplexe der VI. Nebengruppe in der Literatur unbekannt sind.

Die entsprechenden Chromderivate $[Cr(CO)_3D]_2$ ($D = bipy, phen$) lassen sich auf dem beschriebenen Wege nicht zugänglich machen, da das Cycloheptatrien-chrom-tricarbonyl bei 20° mit den Liganden bipy bzw. phen nicht reagiert. Bei Erhöhung der Reaktionstemperatur auf $60 - 120^\circ$ erhält man dunkelgefärbte Substanzgemische, aus denen mit THF rotes $Cr(CO)_4bipy$ bzw. $Cr(CO)_4phen$ abgetrennt werden kann. Im Rückstand lassen sich weiterhin die Dicarbonylverbindungen $Cr(CO)_2bipy_2$ bzw. $Cr(CO)_2phen_2$ IR-spektroskopisch nachweisen, die jedoch von den schwerlöslichen Nebenprodukten nicht abgetrennt werden können.

Da bei der Umsetzung von $C_7H_8Cr(CO)_3$ mit bipy bzw. phen

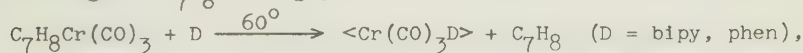
-
- 16) W.Hieber und Mitarbeiter, Z.anorg.allg.Chem. 221, 337 (1935); 221, 349 (1935).
17) M.H.B.Stiddard, J.chem.Soc. (London) 1962, 4712.
18) H.Behrens und N.Harder, Chem.Ber. 97, 426 (1964).
19) H.Behrens, K.Meyer und A.Müller, Z.Naturforschg. 20b, 74 (1965).
20) H.Bock und H. tom Dieck, Z.Naturforschg. 21b, 739 (1966).

kein gasförmiges CO freigesetzt wird, dürfte die Hauptreaktion im Sinne folgender Gleichung verlaufen,

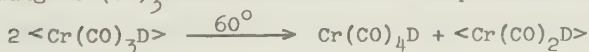


was im Übrigen auch mit den gefundenen Ausbeuten an $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{D}$ in guter Übereinstimmung steht.

Es ist wahrscheinlich, daß auch hier zuerst die Eliminierung des C_7H_8 erfolgt,



und dann die entstandene, koordinativ ungesättigte Verbindung $<\text{Cr}(\text{CO})_3\text{D}>$ bei der erhöhten Temperatur nach:



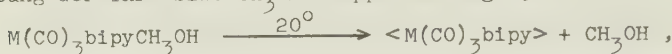
einer CO-Disproportionierung unterliegt, worauf sich das $<\text{Cr}(\text{CO})_2\text{D}>$ mit weiterem Liganden zu hexakoordiniertem $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{D}_2$ absättigt:



Damit steht im Einklang, daß bei einem Molverhältnis $\text{C}_7\text{H}_8\text{Cr}(\text{CO})_3 : \text{bipy}$ bzw. phen wie 1 : 1 auch nach langen Reaktionszeiten noch unumgesetzte Cycloheptatrien-verbindung zurückgewonnen werden kann. Die Natur, der in geringer Menge auftretenden, schwarzen Nebenprodukte konnte bisher nicht geklärt werden, da sie sich vom $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{D}_2$ (D = bipy, phen) nicht abtrennen lassen.

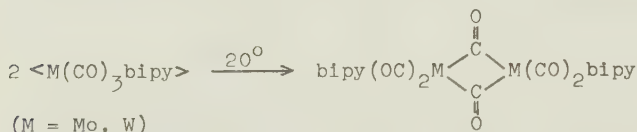
Bemerkenswerterweise entstehen die neuen, dimeren Komplexe $[\text{M}(\text{CO})_3\text{D}]_2$ bereits bei Raumtemperatur, wenn man die vorher beschriebenen, ziemlich instabilen, monomeren Tricarbonyl-verbindungen $\text{M}(\text{CO})_3\text{bipyTHF}$ bzw. $\text{M}(\text{CO})_3\text{bipyCH}_3\text{OH}$

(M = Mo, W) mit Benzol 12 Stunden lang behandelt. In beiden Fällen erhält man in quantitativer Reaktion analysenreines $[M(CO)_3bipy]_2$. Hierbei dürfte zunächst eine Abspaltung der THF- bzw. CH_3OH -Gruppen erfolgen, z.B.



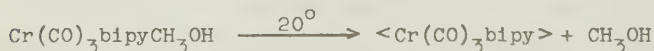
worauf sich anschließend der pentakoordinierte Rest

$<M(CO)_3bipy>$ zu $[M(CO)_3bipy]_2$ dimerisiert:

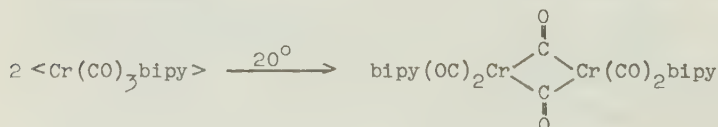


Auf diesem Wege ist es möglich, auch das schwarze, diamagnetische $[Cr(CO)_3bipy]_2$ darzustellen und IR-spektroskopisch eindeutig zu identifizieren. Jedoch kann die Chromverbindung, im Gegensatz zu den Molybdän- und Wolfram-komplexen, nicht analysenrein erhalten werden, weil hierbei außerdem $Cr(CO)_4bipy$, $Cr(CO)_2bipy_2$ und noch ein bipy-freies Nebenprodukt entsteht.

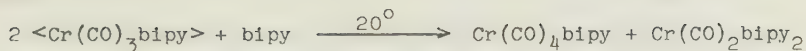
Zuerst dürfte, wie bei den analogen Molybdän- und Wolframverbindungen, auch hier eine Abspaltung des Methanols eintreten:



Die Stabilisierung des gebildeten $<Cr(CO)_3bipy>$ kann nun entweder gemäß:



oder



erfolgen, wobei das für die letzte Reaktion benötigte, freie bipy aus dem Nebenprodukt freigesetzt werden dürfte.

Während bei Raumtemperatur nur wenig $\text{Cr(CO)}_4\text{bipy}$ und $\text{Cr(CO)}_2\text{bipy}_2$ entstehen, wird mit steigender Temperatur die CO-Disproportionierung stark begünstigt, wie IR-spektroskopisch und analytisch nachgewiesen werden konnte.

Die Darstellung von $[\text{Cr(CO)}_3\text{phen}]_2$ aus $\text{Cr(CO)}_3\text{phenCH}_3\text{OH}$ in Benzol ist bisher nicht gelungen, da es nicht möglich war, die Ausgangsverbindung zugänglich zu machen.

Um noch weitere Beweise für die Bildung der hochreaktiven Zwischenstufe $\text{<Mo(CO)}_3\text{D>}$ (D = bipy, phen) bei den Reaktionen von $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo(CO)}_3$ mit bipy bzw. phen zu erbringen, wurde im Falle des $\text{<Mo(CO)}_3\text{bipy>}$ versucht, die freie Koordinationsstelle mit verschiedenen einzähnigen Liganden, wie NH_3 , $\text{P(C}_6\text{H}_5)_3$ und $\text{As(C}_6\text{H}_5)_3$, zu besetzen.

Bringt man nämlich $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo(CO)}_3$ mit bipy und flüssigem NH_3 , $\text{P(C}_6\text{H}_5)_3$ bzw. $\text{As(C}_6\text{H}_5)_3$ bei Raumtemperatur zur Reaktion, so erhält man die von Stiddard²¹⁾ bzw. Behrens und Harder¹⁸⁾ bereits beschriebenen, gemischten, violetten, diamagnetischen Verbindungstypen $\text{Mo(CO)}_3\text{bipyNH}_3$, $\text{Mo(CO)}_3\text{bipyP(C}_6\text{H}_5)_3$ und $\text{Mo(CO)}_3\text{bipyAs(C}_6\text{H}_5)_3$. Während sich $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo(CO)}_3$, ohne Zusatz von bipy, mit den genannten P- bzw. As-Liganden bei

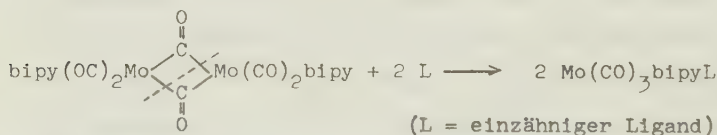
21) M.H.B.Stiddard, J.chem.Soc. (London) 1963, 757.

20° nicht umgesetzt, entsteht unter den gleichen Bedingungen mit flüssigem NH₃ das Mo(CO)₃(NH₃)₃, wodurch speziell für die Reaktionen mit den P- und As-Basen gezeigt wird, daß der Angriff des bipy zweifelsohne den ersten Reaktionsschritt darstellt.

II) Eigenschaften von [M(CO)₃D]₂ (M = Mo, W; D = bipy, phen). =====

A) Umsetzungen von [Mo(CO)₃bipy]₂ mit einzähnigen N- und P-Basen.⁺⁾

Bringt man [Mo(CO)₃bipy]₂ mit den einzähnigen N- und P-Liganden NH₃, C₅H₅N, P(C₆H₅)₃, P(C₆H₅)Cl₂ zur Umsetzung, so erfolgt eine Aufspaltung des dimeren Komplexes im Sinne des folgenden Schemas:

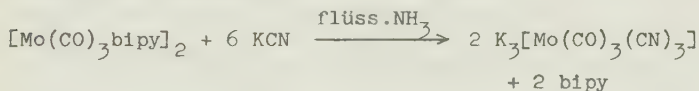


in die fünffach koordinierten Bruchstücke <Mo(CO)₃bipy>, wobei sich die oben genannten Liganden an die freie Koordinationsstelle anlagern.

⁺⁾ Die Umsetzungen von [Mo(CO)₃bipy]₂ mit den Liganden NH₃, C₅H₅N, P(C₆H₅)₃, P(C₆H₅)Cl₂ und CN⁻ wurden zusammen mit H.Sauerborn im Rahmen einer "Zulassungsarbeit für das Lehramt an Höheren Schulen in Bayern" an der Universität Erlangen-Nürnberg 1968 durchgeführt.

Die auf diesem Wege erhaltenen, gemischten, violetten und diamagnetischen Verbindungen $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipyNH}_3$, $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipy}(\text{pyr})$ und $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipyP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ konnten schon früher auf anderen Wegen von Stiddard²¹⁾ bzw. Behrens und Harder¹⁸⁾ aus $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{bipy}$ und den jeweiligen einzähnigen Liganden dargestellt werden. Dagegen ist das rote, diamagnetische $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipyP}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}_2$, das sich im Gegensatz zu den oben genannten Verbindungen bereits oberhalb 0° unter starker CO-Entwicklung zersetzt, bisher in der Literatur noch nicht beschrieben.

Am Beispiel der Umsetzung des $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipy}]_2$ mit KCN in flüssigem NH_3 konnte nachgewiesen werden, daß die Aufspaltung des zweikernigen Komplexes auch unter gleichzeitiger Eliminierung des N-Liganden gemäß:



erfolgen kann. Bei einem Unterschuß an KCN entsteht neben $\text{K}_3[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CN})_3]$ auch $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipyNH}_3$. Das Trikalium-tricyanotricarbonylmolybdat(0) konnte im übrigen schon früher durch unmittelbare Umsetzung von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ bzw. $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{bipy}$ mit KCN in flüssigem NH_3 dargestellt werden^{22,23)}.

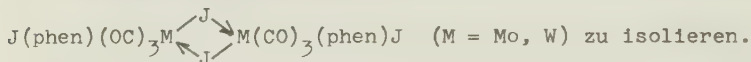
B) Oxydation von $[\text{M}(\text{CO})_3\text{D}]_2$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{D} = \text{bipy}, \text{phen}$).

In den letzten Jahren hat sich besonders M.H.B. Stiddard²⁴⁾ mit der Oxydation substituierter Carbonyle der VI. Neben-

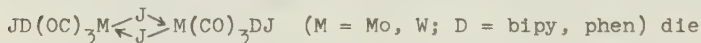
22) H.Behrens und N.Harder, Chem.Ber. 96, 433 (1963).

23) H.Behrens und J.Vogl, Chem.Ber. 96, 2220 (1963).

gruppe, speziell auch des $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{bipy}$ bzw. $\text{W}(\text{CO})_4\text{bipy}$, mit Jod beschäftigt, wobei im Falle des Molybdäns das dimere, diamagnetische $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipyJ}_2]_2$ entsteht, in welchem zwischen den beiden Metallatomen zwei Jodbrücken vorliegen. Während der gleiche Autor für die analog zusammengesetzte Wolframverbindung die monomere Struktur $\text{W}(\text{CO})_3\text{bipyJ}_2$ vorschlug, konnten H.Behrens, E.Lindner und W.Ziegler²⁵⁾ IR-spektroskopisch nachweisen, daß auch diese Verbindung die dimere Struktur $[\text{W}(\text{CO})_3\text{bipyJ}_2]_2$ mit zwei Jodbrücken besitzt. Behrens und Mitarbeitern²⁵⁾ gelang es, auch die entsprechenden Phenanthrolin-komplexe



Zur Aufrechterhaltung der Koordinationszahl 7 wird angenommen, daß in den zweikernigen Verbindungen



N-Heterocyclen nur als einzähnige Liganden fungieren.

Aufgrund der IR-Spektren wird für die zweikernigen, 7-fach koordinierten Verbindungen $[\text{M}(\text{CO})_3\text{DJ}_2]_2$ die folgende Struktur angenommen, in der 2 pentagonale Bipyramiden durch eine gemeinsame Kante in der Äquatorialstellung verknüpft sind:

24) M.H.B.Stiddard, J.chem.Soc. (London) 1962, 4712.

25) H.Behrens, E.Lindner und W.Ziegler, Z.anorg.allg.Chem. 365, 269 (1969).

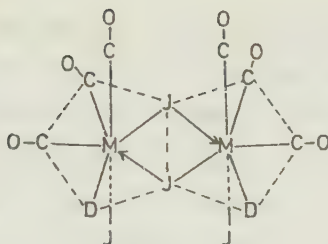


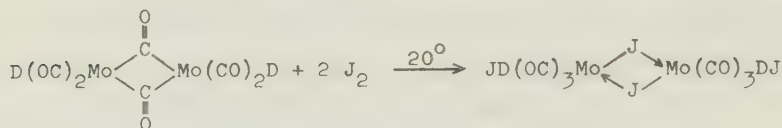
Abb.3 Struktur von $[M(CO)_3DJ_2]_2$ ($M = Mo, W$; $D = bipy, phen$)

Weiterhin sei noch erwähnt, daß bei der Umsetzung von $M(CO)_4D$ ($M = Mo, W$; $D = bipy, phen$) mit Jod im Molverhältnis 2 : 1 bei 150° mikrokristalline, dimere Verbindungen des hexakoordinierten Typs $D(OC)_2M \begin{matrix} \nearrow J \\ \searrow J \end{matrix} M(CO)_2D$ entstehen, deren Diamagnetismus durch Metall-Metall-Wechselwirkungen erklärt werden kann²⁵⁾.

Schließlich konnten H.Behrens und Mitarbeiter^{25,26)} durch Oxydation von $M(CO)_2D_2$ bzw. durch Umsetzung von $[M(CO)_3DJ_2]_2$ mit D ($M = Mo, W$; $D = bipy, phen$) die wiederum heptakoordinierten Verbindungen $[M(CO)_2D_2J]J$ bzw. $[M(CO)_2D_2J]J_3$ darstellen, die jedoch ionogen gebaut sind. Bei den letztgenannten Komplexen handelt es sich tatsächlich um Polyjodide, da die IR-spektren mit denen der Verbindungen $[M(CO)_2D_2J]J$ völlig identisch sind, was auf das gemeinsame Kation $[Mo(CO)_2D_2J]^+$ mit Molybdän(+II) zurückzuführen ist.

26) H.Behrens und J.Rosenfelder, Z.anorg.allg.Chem. 352, 61 (1967).

Nachdem das Verhalten, sowohl der Tetracarbonyl- als auch der Dicarbonyl-verbindungen $M(CO)_4D$ bzw. $M(CO)_2D_2$ ($M = Mo, W$; $D = bipy, phen$), gegenüber Jod völlig geklärt werden konnte, lag es nahe, die oben beschriebenen, aus Cycloheptatrien-metall-tricarbonyl erhaltenen, neuartigen, dimeren Tricarbonylverbindungen $[M(CO)_3D]_2$ ($M = Mo, W$; $D = bipy, phen$) ebenfalls mit Jod zu oxydieren. Führt man solche Versuche im Falle der Molybdänverbindungen mit 4 Äquivalenten Jod bei Raumtemperatur durch, so entstehen in nahezu quantitativen Ausbeuten die von Stiddard²⁴⁾ bzw. Behrens et al.²⁵⁾ beschriebenen Molybdän(+II)-verbindungen $[Mo(CO)_3bipyJ_2]_2$ und $[Mo(CO)_3phenJ_2]_2$:



($D = bipy, phen$)

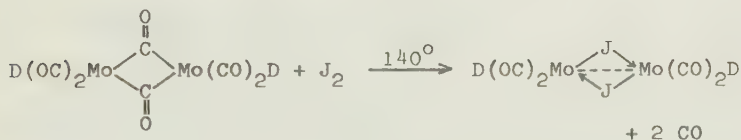
Bei diesen Reaktionen wird somit die Koordinationszahl des Metalls von 6 auf 7 erhöht.

Die orange-braunen oder tiefbraun gefärbten, diamagnetischen Verbindungen, die in THF, Aceton und CH_2Cl_2 löslich sind und sich darin als Nichtelektrolyte erweisen, sind in ihren IR-Spektren und allen sonstigen Eigenschaften völlig identisch mit den von Stiddard²⁴⁾ bzw. Behrens, Lindner und Ziegler²⁵⁾ aus $Mo(CO)_4bipy$ oder $Mo(CO)_4phen$ erhaltenen Komplexen.

Wegen der besonderen Zersetzlichkeit der Ausgangsverbindungen konnten die Umsetzungen der entsprechenden Wolfram-

verbindungen bisher noch nicht aufgeklärt werden.

Führt man die Umsetzungen der Verbindungen $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{D}]_2$ (D = bipy, phen) dagegen mit 2 Äquivalenten Jod bei $120 - 140^\circ$ in THF als Lösungsmittel im Einschlußrohr durch, so werden bei der Reaktion 2 Mol CO/Mol $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{D}]_2$ frei und man erhält gemäß:



(D = bipy, phen)

die von Behrens und Mitarbeitern²⁵⁾ aus $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{D}$ und Jod im Molverhältnis 2 : 1 bei 150° dargestellten Verbindungen. Diese Umsetzungen sind dadurch gekennzeichnet, daß die CO-Brücken in den Ausgangsverbindungen durch Jodbrücken ersetzt werden und nunmehr infolge der Oxydation zur +I-Stufe eine Metall-Metall-Wechselwirkung auftritt. Auch hier erweisen sich die schwarzbraun bis schwarz gefärbten Verbindungen, die in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich sind, identisch mit den schon früher auf anderem Wege erhaltenen Verbindungen²⁵⁾. Aufgrund des IR-Spektrums und des gefundenen Diamagnetismus²⁵⁾ läßt sich folgendes Strukturmodell für diese Verbindungen aufstellen²⁵⁾:

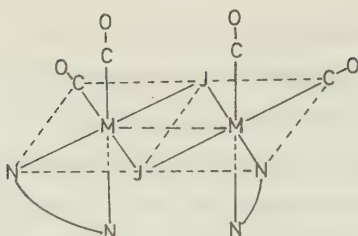
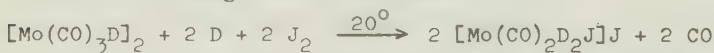


Abb.4 Struktur von $[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{DJ}]_2$ (D = bipy, phen)

Die analogen Wolframverbindungen konnten auf diesem Wege nur in sehr geringen Ausbeuten dargestellt und bisher nur IR-spektroskopisch identifiziert werden, da wegen der raschen Zersetzung der Ausgangsverbindungen bei den bisher durchgeführten Versuchen fast das gesamte CO abgespalten wurde.

Oxydiert man $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{D}]_2$ (D = bipy, phen) in Gegenwart von überschüssigem bipy bzw. phen in THF mit Jod bei Raumtemperatur, so entstehen in guten Ausbeuten die von H.Behrens und J.Rosenfelder²⁶⁾ erstmals dargestellten, heptakoordinierten, ionogenen, monomeren Komplexe $[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{D}_2\text{J}]\text{J}$ bzw. $[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{D}_2\text{J}]\text{J}_3$. Die Verbindungen sind hellbraun bis braunrot gefärbt und erweisen sich in festem Zustand als diamagnetisch. Die nach:



dargestellten Verbindungen zeigen die gleichen IR-Spektren, woraus hervorgeht, daß in beiden Fällen das Molybdän die gleiche Oxydationszahl (+II) einnimmt, d. h. daß es sich

bei den Komplexen $[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{D}_2\text{J}]\text{J}_3$ um Polyjodide handelt. Auch bei diesen Untersuchungen zeigt sich, daß die analogen Wolframverbindungen wegen der außergewöhnlichen Temperatur- und Luftempfindlichkeit der Ausgangskomplexe auf diesem Wege nicht erhalten werden können.

C) Reduktion von $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipy}]_2$.

Herzog und Mitarbeiter²⁷⁾ konnten in zahlreichen Arbeiten die vorzüglichen Reduktionseigenschaften des $\text{Na}(\text{bipy})$ bei der Synthese von 2.2'-Bipyridyl-metall-komplexen niedriger Oxydationsstufen aufzeigen. In neuerer Zeit war es E.Lindner, H.Behrens und S.Birkle²⁸⁾ gelungen, mit feinverteiltem Natrium und katalytischen Mengen bipy eine neue präparative Methode zur Reduktion der Hexacarbonyl der VI. Nebengruppe zu den zweikernigen Dekacarbonyl-dimetallat(-I)-anionen $[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]^{2-}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) zu entwickeln. Dagegen schlugen alle Versuche fehl, substituierte Metallcarbonyl der VI. Nebengruppe, insbesondere $\text{Mo}(\text{CO})_6\text{bipy}$ bzw. $\text{Mo}(\text{CO})_6\text{phen}$, mit $\text{Na}(\text{bipy})$ zu reduzieren, da in allen Fällen der Ligand abgespalten wird²⁹⁻³¹⁾. Lediglich bei der Reduktion von $\text{Cr}(\text{CO})_6\text{bipy}$ unter den genannten Bedingungen konnte S.Birkle³¹⁾ im Gemisch nicht näher definierter

27) S.Herzog und R.Traube, Z.Chem. 2, 208 (1962).

28) E.Lindner, H.Behrens und S.Birkle, J.Organometal.Chem. 15, 165 (1968).

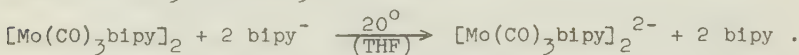
29) J.Peterhans, Dissertat. Techn.Hochschule München (1961).

30) W.Hieber und A.Zeidler, Z.anorg.allg.Chem. 329, 98 (1964).

31) S.Birkle, Dissertat. Universität Erlangen-Nürnberg (1968).

Substanzen IR-spektroskopisch die Existenz eines bipy-substituierten Tricarbonyl-chromat-anions negativer Oxydationsstufe wahrscheinlich machen.

Bringt man $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipy}]_2$ mit überschüssigem Natrium und katalytischen Mengen 2.2'-Bipyridyl in THF bei Raumtemperatur zur Reaktion, so ist keine Gasentwicklung zu beobachten. Aus der entstandenen, tiefblauen Lösung läßt sich mit Petroläther in guter Ausbeute eine blau-schwarze, an der Luft äußerst pyrophore, diamagnetische Verbindung ausfällen, die sich analytisch und IR-spektroskopisch als $\text{Na}_2[\text{bipy}(\text{OC})_3\text{Mo-Mo}(\text{CO})_3\text{bipy}]$ erweist:



Um eine Unterscheidung zwischen dem einkernigen $\text{Na}_2[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipy}]$ mit Molybdän(-II) und dem zweikernigen $\text{Na}_2[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipy}]_2$ mit Molybdän(-I) treffen zu können, wurde, in Ergänzung zu den analytischen Daten, versucht, den Oxydationswert des Komplexes durch Umsetzung mit wässriger Chlorwasserstoffsäure in THF zu ermitteln. Hierbei zeigte sich, daß ziemlich genau $1/2$ Mol H_2 / Grammatom Mo freigesetzt werden, was einer Oxydation des Metalls von Mo(-I) zu Mo(0) entsprechen würde. Daß tatsächlich eine Oxydation zu Molybdän(0) erfolgt, geht aus der Lage der CO-Absorptionen der oxydierten Tricarbonylverbindung hervor, die mit den beschriebenen IR-Frequenzen von $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipyCH}_3\text{OH}$ bzw. $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipyTHF}$ übereinstimmen.

Die Verbindung ist in polaren Lösungsmitteln, wie THF, Aceton oder Acetonitril, löslich und erweist sich hierin als

Elektrolyt. Leitfähigkeitsmessungen lassen sich jedoch auch bei peinlichstem Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff infolge der außerordentlichen Zersetzlichkeit des Komplexes nicht reproduzieren. In festem Zustand ist die Verbindung auch bei der Temperatur von -30° nur wenige Stunden haltbar.

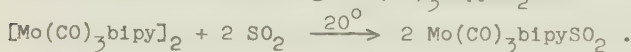
Damit ist es erstmals gelungen, ein Substitutionsprodukt der Dekacarbonyl-dimetallat(-I)-anionen der VI.Nebengruppe zu isolieren und seine Eigenschaften zu bestimmen.

Abschließend sei noch erwähnt, daß bei der Reduktion von $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipy}]_2$ mit Natriumamalgam in THF das Bis(2.2'-bipyridyl)-hexacarbonyl-dimolybdat(-I)-anion $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipy}]_2^{2-}$ in sehr geringen Ausbeuten ebenfalls isoliert werden kann.

D) Umsetzungen von $[M(CO)_3bipy]_2$ ($M = Mo, W$) mit SO_2 .

Bis vor kurzem war das von Strohmeier und Mitarbeiter³²⁾ dargestellte $W(CO)_5SO_2$ das einzige, SO_2 -haltige Substitutionsprodukt der Hexacarbonyle der VI. Nebengruppe mit der Oxydationsstufe 0. Deshalb sollte versucht werden, durch Umsetzung von $[M(CO)_3bipy]_2$ ($M = Mo, W$) mit SO_2 Verbindungstypen herzustellen, in denen 2 CO-Gruppen durch SO_2 ersetzt sind.

Leitet man in eine Suspension von $[Mo(CO)_3bipy]_2$ in THF etwa 30 Minuten SO_2 -Gas bei Raumtemperatur ein, so erhält man in sehr guten Ausbeuten das rotbraune, diamagnetische, kristalline und einkernige $Mo(CO)_3bipySO_2$:



Zur gleichen Verbindung gelangt man auch durch Umsetzung von $[Mo(CO)_3bipy]_2$ mit flüssigem SO_2 .

Wegen der geringen Löslichkeit des Komplexes in allen gebräuchlichen Solvenzien sind Leitfähigkeitsmessungen, Molekulargewichtsbestimmungen und die Aufnahme von IR-Spektren in Lösungsmitteln nicht möglich.

$Mo(CO)_3bipySO_2$ läßt sich im übrigen auch darstellen, wenn man in eine benzolische Lösung von $C_7H_8Mo(CO)_3$ und 2,2'-Bipyridyl bei Raumtemperatur SO_2 einleitet.

Aus $[W(CO)_3bipy]_2$ und SO_2 kann auch die Verbindung $W(CO)_3bipySO_2$ in analoger Weise erhalten werden. Allerdings

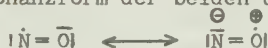
32) W. Strohmeier, J. F. Guttenberger und G. Popp, Chem. Ber.
98, 2248 (1965).

Ist es bisher noch nicht gelungen, dieselbe analysenrein zu isolieren.

Es ist von Interesse, daß die gleichen Verbindungstypen auch von C.G.Hull und M.H.B.Stiddard³³⁾, durch CO-Substitution aus $M(CO)_4D$ ($M = Mo, W; D = bipy, phen$) und SO_2 in CH_2Cl_2 , vor kurzem zugänglich gemacht werden konnten. Jedenfalls hat sich erwiesen, daß es sich hierbei auf alle Fälle um die gleichen Verbindungen handelt. Jedoch konnte bei den eigenen Versuchen, auch bei achttägigem Einwirken von flüssigem SO_2 auf $[Mo(CO)_3bipy]_2$, im Gegensatz zu Hull und Stiddard³³⁾ die Bildung des höher substituierten $Mo(CO)_2bipy(SO_2)_2$ nicht beobachtet werden.

E) Umsetzung von $[Mo(CO)_3bipy]_2$ mit NO.

Das isolierte Stickstoffmonoxid NO besitzt eine Struktur, die als Resonanzform der beiden Grenzzustände



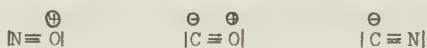
beschrieben werden kann. Der experimentell ermittelte N-O-Abstand liegt mit 1,151 Å zwischen dem für eine N-O-Zweifach- bzw. N-O-Dreifachbindung erwarteten Wert. Berechnungen und die Analyse der Hyperfeinstruktur der EMR-Spektren ergaben einen Wert von 2,31^{34,35)}. Damit

33) C.G.Hull und M.H.B.Stiddard, J.chem.Soc.(London) A. 1968, 710.

34) G.C.Dousmanis, Phys.Rev. 97, 967 (1955).

35) M.Mizushima, Phys.Rev. 105, 1262 (1957).

steht die Tatsache im Einklang, daß sich im NO-Molekül ein Elektron im antibindenden p-Orbital befindet. Die Struktur des NO^+ ist ebenfalls gesichert. NO^+ ist bekanntlich isoelektronisch mit dem CO-Molekül und dem CN^- -Ion:



Die Aufklärung der Natur der Metall-Stickstoff-Bindung in den verschiedenen Metallnitrosylkomplexen bereitet jedoch Schwierigkeiten, da die N-O-Valenzfrequenzen in einem sehr weiten Bereich, nämlich zwischen ca. 1900 und 1500 cm^{-1} und zwischen 1195 und 1045 cm^{-1} auftreten. Das dürfte dadurch zu erklären sein, daß von NO^+ bis NO^- alle Übergangsstrukturen des NO an Metalle gebunden sein können. Von den Metallen der VI. Nebengruppe sind bisher nur wenige gemischte Metallnitrosylcarbonyle, die kein Halogen enthalten, in der Literatur beschrieben.

In neuerer Zeit gelang es H.Behrens und H.Schindler³⁶⁾, ausgehend von $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{MoNO}(\text{CO})_2$ ³⁷⁾, den zweikernigen, phosphinverbrückten Typ



[DP = 1.2-Bis(diphenylphosphin)äthan] darzustellen. Jedoch sind sonstige, monomere Nitrosylcarbonyle, insbesondere das theoretisch zu erwartende, mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ isoelektronische, $\text{Cr}(\text{NO})_2(\text{CO})_3$ und seine höheren Homologen des Molybdäns und Wolframs bisher nicht bekannt. Versuche, die

36) H.Behrens und H.Schindler, Z.Naturforschg. 23b, 1110 (1968).

37) T.S.Piper und G.Wilkinson, J.inorg.nuclear Chem. 3, 104 (1956).

obengenannten Verbindungen aus den Hexacarbonylen oder aus $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}$ darzustellen, sind bisher nicht gelungen³⁸⁾.

Zur Klärung der Frage, in wie weit es möglich ist aus $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipy}]_2$ und NO substituierte Carbonylnitrosyle des Molybdäns darzustellen, leitet man in eine THF-Suspension von $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipy}]_2$ bei Raumtemperatur etwa 3 Stunden gasförmiges NO ein, wobei sich die anfangs blaue Lösung unter CO-Entwicklung rasch rot verfärbt. Aus dieser läßt sich durch Zusatz von Petroläther eine orange gefärbte Verbindung ausfällen, der die analytische Zusammensetzung $\text{MoNO}(\text{CO})_2\text{bipy}$ zukommt. Zur Bestimmung des freigesetzten CO-Volumens empfiehlt es sich, den gleichen Versuch im Einschlußrohr durchzuführen, wobei festgestellt werden konnte, daß ziemlich genau 2 Mol CO/Mol $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipy}]_2$ freigesetzt werden, so daß die Reaktion gemäß:

$$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipy}]_2 + 2 \text{ NO} \xrightarrow{20^\circ} 2 \text{ MoNO}(\text{CO})_2\text{bipy} + 2 \text{ CO}$$

verlaufen sollte.

Ein einkerniger, pentakoordinierter Komplex der Formel $\text{MoNO}(\text{CO})_2\text{bipy}$, der einen Paramagnetismus entsprechend einem ungepaarten Elektron aufweisen müßte, erscheint von vornherein unwahrscheinlich. Da außerdem für die Verbindung Diamagnetismus gefunden wurde, muß der Komplex dimer struktuiert sein, was auch mit dem gefundenen Molekulargewicht übereinstimmt. Da im IR-Spektrum keine CO-Absorptionen erscheinen, die für CO-Brücken charakter-

38) H.Schindler, Dissertat. Universität Erlangen-Nürnberg (1968).

istisch sind, dürfte es sicher sein, daß dieser neue, xenonkonfigurierte Komplex die Struktur $\text{bipy}(\text{OC})_2(\text{ON})\text{Mo}-\text{Mo}(\text{NO})(\text{CO})_2\text{bipy}$ mit einer Mo-Mo-Bindung besitzt und somit dem $[\text{Mo}_2(\text{CO})_{10}]^{2-}$ -Anion, in dem ebenfalls eine Metall-Metall-Bindung vorliegt, isoelektronisch ist. Er entspricht strukturell weiterhin dem von Schindler³⁸⁾ aus $\text{Mn}(\text{NO})_3\text{CO}$ und KCN in flüssigem NH_3 dargestellten $[(\text{NC})_2(\text{ON})_2\text{Mn}-\text{Mn}(\text{NO})_2(\text{CN})_2]^{4-}$, das seinerseits wiederum mit $(\text{OC})_5\text{Mn}-\text{Mn}(\text{CO})_5$ bzw. $[(\text{OC})_5\text{Cr}-\text{Cr}(\text{CO})_5]^{2-}$ isoelektronisch ist.

Aus der Lage der NO-Bande im IR-Spektrum kann geschlossen werden, daß nach der Grenzformel $\overset{\ominus}{\text{M}} \rightleftharpoons \text{N} \equiv \overset{\oplus}{\text{O}}$ der Ligand NO weitgehend als NO^+ koordiniert ist, d.h. das Molybdän weitgehend als $\text{Mo}(-\text{I})$ vorliegt.

III) Darstellung und Eigenschaften neuer, substituierter =====

Carbonylmetallate(O) des Typs $[\text{M}(\text{CO})_3\text{DX}]^-$ aus
=====

$\text{C}_7\text{H}_8\text{M}(\text{CO})_3$ (M = Cr, Mo, W; D = bipy, phen; $\text{X}^- =$
=====

einzähnige, anionische Liganden).
=====

A) Darstellung und Eigenschaften von $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipyX}]^-$ (X = Cl, Br, J).

Bei den Untersuchungen über die Oxydation der Carbonylchromate $[\text{Cr}(\text{CO})_5]^{2-}$ und $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]^{2-}$ mit Jod konnten

H.Behrens und Mitarbeiter^{39,40)} den anionischen Komplex $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}]^-$ und die beiden Neutralkomplexe $\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{J}$ und $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}$ durch Veränderung des Molverhältnisses $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]^{2-} : \text{J}_2$ zugänglich machen. Das noch fehlende Jodo-dekacarbonyl-dichromat(0) $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{J}]^-$ konnte einerseits durch Reduktion von $\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{J}$ mit Natriumamalgam in THF und andererseits, wie J.K.Ruff⁴¹⁾ berichtete, aus $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}]^-$ und $\text{Cr}(\text{CO})_6$ erhalten werden. Das oktaedrisch gebaute $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}]^-$ -Anion, das sich vom $\text{Cr}(\text{CO})_6$ durch den Ersatz einer CO-Gruppe durch J^- ableitet, wurde auch schon früher von E.O.Fischer und K.Öfele⁴²⁾ durch Umsetzung von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ mit N-Methylpyridiniumjodid dargestellt. Eine für alle Halogeno-pentacarbonyl-metallat(0)-anionen $[\text{M}(\text{CO})_5\text{X}]^-$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) allgemein anwendbare Synthese beruht nach Untersuchungen von Abel et al.⁴³⁾ auf der Umsetzung von Hexacarbonylen der VI. Nebengruppe mit Tetraalkylammoniumhalogeniden bei 120° in Diglym. Speziell für die Darstellung der Molybdänverbindung ist noch die Oxydation von $\text{Na}_2[\text{Mo}_2(\text{CO})_{10}]$ mit $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}_2$ in THF erwähnenswert^{40,44)}.

39) H.Behrens und H.Zizlsperger, Z.Naturforschg. 16b, 349 (1961).

40) H.Behrens und R.Schwab, Z.Naturforschg. 19b, 768 (1964).

41) J.K.Ruff, Inorg.Chem. 7, 1821 (1968).

42) E.O.Fischer und K.Öfele, Chem.Ber. 93, 1156 (1960).

43) E.W.Abel, I.S.Butler und J.G.Reid, J.chem.Soc.(London) 1963, 2068.

44) R.Schwab, Diplomarbeit Universität Erlangen-Nürnberg (1964).

In den letzten Jahren haben sich verschiedene Arbeitskreise mit der Substituierbarkeit von CO in den Verbindungen des Typs $[\text{M}(\text{CO})_5\text{X}]^-$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{X} = \text{Halogen oder Pseudohalogen}$) durch andere Liganden befaßt.

Bei der Umsetzung von $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{Cr}(\text{CO})_5\text{X}]$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{J}$) mit flüssigem NH_3 bei verschiedenen Temperaturen zeigte sich jedoch, daß nicht die erwarteten Anionen $[\text{Cr}(\text{CO})_{5-n}(\text{NH}_3)_n\text{X}]^-$ ($n = 1, 2, 3$), sondern in allen Fällen unter Abspaltung der Tetraalkylammoniumhalogenide und teilweiser Eliminierung von CO die substituierten Chromcarbonyle $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NH}_3$ bzw. $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$ entstehen⁴⁵⁾, die schon früher auch auf anderen Wegen dargestellt werden konnten^{46,47)}. Zu ähnlichen Ergebnissen kamen auch H.D.Murdoch und Mitarbeiter⁴⁸⁻⁵⁰⁾, als sie $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{M}(\text{CO})_5\text{X}]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) mit Isonitrilen⁴⁸⁾, bipy und phen⁴⁹⁾ oder mit verschiedenen Aminen und Hydrazinen⁵⁰⁾ umsetzten. Auch bei diesen Versuchen wird nämlich das Tetraalkylammoniumhalogenid in allen Fällen eliminiert. Lediglich bei den Reaktionen von $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{W}(\text{CO})_5\text{Cl}]$ mit Cyclohexyl- bzw. Phenylisonitril

45) W.Ziegler, Dissertat. Universität Erlangen-Nürnberg (1968).

46) W.Hieber et al., Z.anorg.allg.Chem. 280, 252 (1955).

47) H.Behrens und W.Klek, Z.anorg.allg.Chem. 292, 151 (1957).

48) H.D.Murdoch und R.Henzi, J.Organometal.Chem. 5, 166 (1966).

49) H.D.Murdoch, R.Henzi und F.Calderazzo, J.Organometal.Chem. 7, 441 (1967).

50) H.D.Murdoch und R.Henzi, J.Organometal.Chem. 5, 463 (1966).

gelang es, die beiden Anionen $[W(CO)_4(C_6H_{11}NC)Cl]^-$ bzw. $[W(CO)_3(C_6H_5NC)_2Cl]^-$ in geringen Ausbeuten abzufangen⁴⁸⁾.

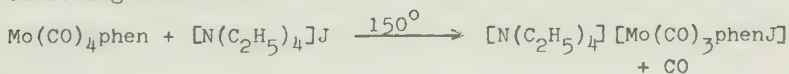
Bemerkenswerterweise wird kein $[N(C_2H_5)_4]X$ abgespalten, wenn man als Liganden Maleinsäureimid bzw. Maleinsäureanhydrid einsetzt⁴⁹⁾. Man erhält dann unter Eliminierung von je 3 Mol CO/ Mol $[M(CO)_5X]$ die Verbindungen

$[N(C_2H_5)_4][M(CO)_2L_3X]$ ($M = Mo, W; X = Cl, Br; L =$ Maleinsäureimid oder -anhydrid). In neuerer Zeit konnten

Allen und Barrett⁵¹⁾ bei den Umsetzungen halogensubstituierter Arylphosphine mit $[N(C_2H_5)_4][M(CO)_5X]$ (für $Mo, X = Br$; für $M = Cr, Mo, X = Cl$) Verbindungen des Typs

$[N(C_2H_5)_4][M(CO)_4PR_3X]$ $[PR_3 = (p-FC_6H_4)_3P$ bzw. $(p-ClC_6H_4)_3P]$ darstellen.

Auch die Umsetzungen substituierter Metallhexacarbonyle des Chroms, Molybdäns und Wolframs mit Tetraalkylammoniumhalogeniden erbrachten im Regelfall nicht die substituierten Anionen $[M(CO)_{5-n}L_nX]^-$ ⁴⁵⁾. Jedoch konnte W. Ziegler⁴⁵⁾ auf diesem Wege $[N(C_2H_5)_4][Mo(CO)_3phenJ]$ nach folgender Gleichung darstellen:



Nachdem im Rahmen dieser Arbeit bei den Umsetzungen der Cycloheptatrien-metall-tricarbonyle des Chroms, Molybdäns und Wolframs mit den N-Heterocyclen bipy und phen das Auftreten koordinativ ungesättigter Verbindungen $<M(CO)_3bipy>$ bzw. $<M(CO)_3phen>$ wahrscheinlich gemacht werden konnte,

51) A.D.Allen und P.F.Barrett, Canad.J.Chem. 46, 1649 (1968).

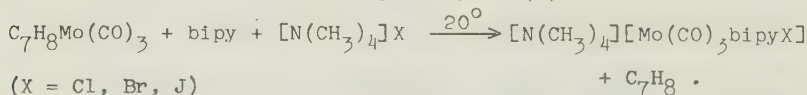
sollte versucht werden, durch Umsetzung dieser "Radikale" mit Tetramethylammoniumhalogeniden, die entsprechenden, substituierten Halogeno-carbonyl-metallate(0)

$[M(CO)_3bipyX]^-$ bzw. $[M(CO)_3phenX]^-$ darzustellen.

Setzt man nun $C_7H_8Cr(CO)_3$ bzw. $C_7H_8W(CO)_3$ mit bipy oder phen und $[N(CH_3)_4]X$ ($X = Cl, Br, J$) im Molverhältnis 1:1:1 in polaren Lösungsmitteln, wie CH_3OH oder THF, bei $60 - 120^\circ$ um, so können keine Halogeno-carbonyl-metallate(0) der Zusammensetzung $[M(CO)_3DX]^-$ ($M = Cr, W; D = bipy, phen; X = Cl, Br, J$) isoliert werden. Vielmehr bilden sich, speziell bei den Umsetzungen mit bipy, die bereits oben beschriebenen, gemischten, substituierten Hexacarbonyl $M(CO)_3bipyCH_3OH$ bzw. $M(CO)_3bipyTHF$ ($M = Cr, W$), z.B.



Dagegen führten entsprechende Versuche mit der Molybdän-Verbindung $C_7H_8Mo(CO)_3$ zum Erfolg. Bringt man diese nämlich mit 2.2'-Bipyridyl und $[N(CH_3)_4]X$ zur Reaktion, so entstehen die bisher in der Literatur noch nicht beschriebenen Halogeno-2.2'-bipyridyl-tricarbonyl-molybdat(0)-anionen:



Diese Verbindungen sind, wie das von Ziegler⁴⁵⁾ beschriebene $[N(C_2H_5)_4][Mo(CO)_3phenJ]$, luftempfindliche, dunkelviolette, mikrokristalline, diamagnetische und ionogene Substanzen, die in unpolaren Solvenzien unlöslich und in polaren Lösungsmitteln löslich sind, wobei jedoch rasch $[N(CH_3)_4]X$ abgespalten wird. Deshalb zeigen diese Komplexe in Aceton zunächst

die für einen 1:1-Elektrolyten erwartete Leitfähigkeit, die jedoch dann wegen des freien $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{X}$ rasch ansteigt.

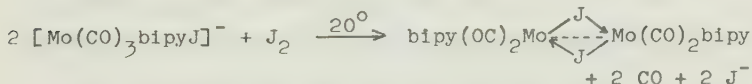
Nachdem es gelungen war, neben den anionischen Verbindungen $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{X}]^-$ und $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{X}]^-$ ($\text{X} = \text{J}, \text{CN}, \text{SCN}$) auch die entsprechend zusammengesetzten Neutralkomplexe auf verschiedenen oxydativen Wegen darzustellen^{43,52,53}), sollte nun versucht werden, durch Oxydation von $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipyJ}]^-$ mit einer benzolischen Jodlösung, die Neutralkomplexe der Zusammensetzung $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipyJ}$ oder $\text{Mo}_2(\text{CO})_6\text{bipy}_2\text{J}$ im Sinne folgender Gleichungen zu erhalten:



bzw.



Bei den entsprechenden Umsetzungen können jedoch keine Anhaltspunkte für die Bildung solcher Verbindungen gefunden werden. Vielmehr entsteht unter partieller Eliminierung von CO in beiden Fällen in nur geringer Ausbeute die schon bei der Oxydation von $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipy}]_2$ mit Jod bei 140° erhaltene Molybdän(+I)-verbindung $[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{bipyJ}]_2$ gemäß:



Auch die Oxydation von $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipyJ}]^-$ mit FeCl_3 bei Raum-

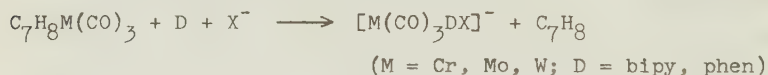
52) H.Behrens, R.Schwab und D.Herrmann, Z.Naturforschg. 21b, 590 (1966).

53) W.Hieber und H.Beutner, Z.Naturforschg. 15b, 324 (1960).

temperatur in THF führt nicht zu den gewünschten Neutralkomplexen, da unter Ligandenaustausch zwischen dem Molybdänkomplex und dem FeCl_3 , unter gleichzeitiger Reduktion des Eisens, schwerlösliches $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]\text{Cl}_2$ gebildet wird, das von den übrigen, CO-freien Reaktionsprodukten, die nicht näher untersucht wurden, leicht abgetrennt werden kann.

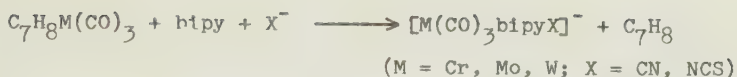
B) Darstellung und Eigenschaften von $[\text{M}(\text{CO})_3\text{DX}]^-$
(M = Cr, Mo, W; D = bipy, phen; X = CN, NCS, N_3 , SH)
und $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipy}]_2\text{BH}_4^-$.

Nach der erfolgreichen Darstellung von $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipyCl}]^-$, $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipyBr}]^-$ und $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipyJ}]^-$ wurde versucht, nach dem gleichen Prinzip, nämlich von $\text{C}_7\text{H}_8\text{M}(\text{CO})_3$ ausgehend, im Sinne der allgemeinen Reaktionsgleichung

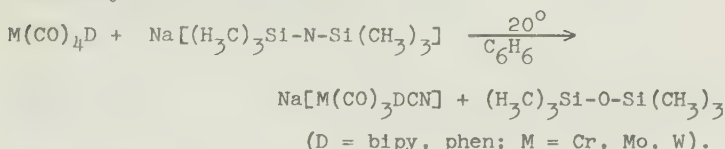


auch die entsprechenden Verbindungen mit X = CN, NCS, N_3 und SH zu synthetisieren.

Es zeigte sich, daß bei den Umsetzungen der Cycloheptatrienmetall-tricarbonyle des Chroms, Molybdäns und Wolframs mit bipy und KCN bzw. KSCN im wässrigem Methanol in allen Fällen Cyano- bzw. Isothiocyanato-carbonyl-metallate der Zusammensetzung $[\text{M}(\text{CO})_3\text{bipyCN}]^-$ bzw. $[\text{M}(\text{CO})_3\text{bipyNCS}]^-$ gebildet werden, während die entsprechenden 1.10-Phenanthrolinkomplexe $[\text{M}(\text{CO})_3\text{phenX}]^-$ (X = CN, NCS) bisher nur beim Molybdän zugänglich sind:

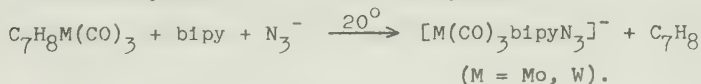


Im übrigen lassen sich die Cyanokomplexe $[\text{M}(\text{CO})_3\text{bipyCN}]^-$ und $[\text{M}(\text{CO})_3\text{phenCN}]^-$ (M = Cr, Mo, W) aufgrund neuerer Versuche von H.Behrens und H.Knöchel⁵⁴⁾ auch durch Umsetzung von $\text{M}(\text{CO})_4\text{bipy}$ bzw. $\text{M}(\text{CO})_4\text{phen}$ mit dem Natriumsalz des Hexamethyl-disilazans darstellen:



Bemerkenswert ist hierbei die Tatsache, daß bei diesen Reaktionen die Metall-Kohlenstoff-Bindung nicht gelöst wird, sondern, wie erstmalig Wannagat und Seiffert⁵⁵⁾ am $\text{Fe}(\text{CO})_5$ nachweisen konnten, in einer CO-Gruppe ein O-Atom durch das isoelektronische N^- ersetzt wird.

Im Gegensatz zu den Umsetzungen mit KCN und KSCN, waren die Reaktionen von $\text{C}_7\text{H}_8\text{M}(\text{CO})_3$ mit bipy und NaN_3 nur beim Molybdän und Wolfram erfolgreich:



Aufgrund der Gasanalyse- es wird weder CO noch N_2 freigesetzt - konnte die Bildung von Isocyanat gemäß:

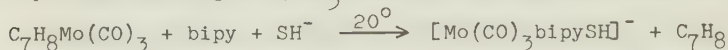
54) H.Behrens und H.Knöchel, unveröffentlichte Ergebnisse.

55) W.Wannagat und H.Seiffert, Angew.Chem. 77, 146 (1965).



ausgeschlossen werden⁵⁶⁾.

Mit NaSH gelang schließlich nur noch die Darstellung der Molybdänverbindung $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipySH}]^-$ in geringer Ausbeute:



Bei der Umsetzung von $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3$ mit bipy und Na_2SO_3 in wässrigem Methanol konnte die Bildung von $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipySO}_3]^{2-}$ IR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Bei der Fällung des Anions mit Tetraphenylphosphoniumchlorid tritt jedoch nach $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipySO}_3]^{2-} + \text{P}\phi_4\text{Cl} \longrightarrow \text{P}\phi_4[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipyCl}] + \text{SO}_3^{2-}$ rascher Ligandenaustausch ein, so daß hierbei nur die schwerlösliche Halogenoverbindung ausfällt.

Zu analogen Ergebnissen gelangte auch S.Birkle³¹⁾ bei der Reaktion von $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SO}_3]^{2-}$ mit $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{J}$, die nicht zum erwarteten Tetraalkylammonium-sulfito-pentacarbonyl-chromat(0), sondern zur Jodo-pentacarbonyl-chrom(0)-verbindung führte:



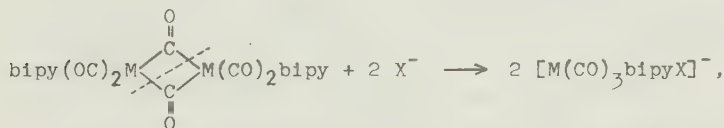
Um von den Nebenprodukten abzutrennen, empfiehlt es sich, speziell für die IR-spektroskopischen Untersuchungen, die jeweils entstandenen Anionen $[\text{M}(\text{CO})_3\text{DX}]^-$ mit großvolumigen Kationen, wie $[\text{Ni}(\text{phen})_3]^{2+}$ oder $\text{P}\phi_4^+$ ($\phi = \text{C}_6\text{H}_5$), auszufällen, wobei gleichzeitig auch eine Stabilisierung der zur Zersetzung neigenden Anionen erfolgt. Nur im Falle der

56) W.Beck und W.P.Fehlhammer, Angew.Chem.79, 146 (1967).

Cyano- und Isothiocyanato-verbindungen gelingt auch die Darstellung der analysenreinen Alkalisalze $K[Mo(CO)_3bipyCN]$, $K[Mo(CO)_3bipyNCS]$ und $K[W(CO)_3bipyCN]$.

Die bei den beschriebenen Reaktionen dargestellten, dunkelrot bis schwarz gefärbten, anionischen Komplexe $[M(CO)_3DX]^-$ ($M = Cr, Mo, W$; $D = bipy, phen$; $X = CN, NCS, N_3, SH$), die bisher in der Literatur noch nicht beschrieben wurden, sind diamagnetisch. Nur die $Ni(phen)_3^{2+}$ -Salze zeigen den Paramagnetismus von zwei ungepaarten Elektronen, der dem Ni^{2+} zugeordnet werden muß.

Grundsätzlich kann man alle oben beschriebenen Verbindungen auch aus $[Mo(CO)_3bipy]_2$ bzw. $[W(CO)_3bipy]_2$ und den genannten Liganden X^- in feuchtem Methanol erhalten:



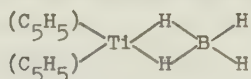
wobei eine symmetrische Aufspaltung der zweikernigen Komplexe erfolgt. Solche Versuche wurden von H.Sauerborn⁵⁷⁾ speziell am $[Mo(CO)_3bipy]_2$ mit KCN und KSCN mit Erfolg durchgeführt.

Wegen der besseren Ausbeuten empfiehlt sich jedoch die Darstellung dieser anionischen Verbindungen aus den Cycloheptatrien-metall-tricarbonylen.

Während sich $LiBH_4$ und $NaBH_4$ neben den Alkalimetall-amalgamen in vielen Fällen zur Reduktion von Metallkom-

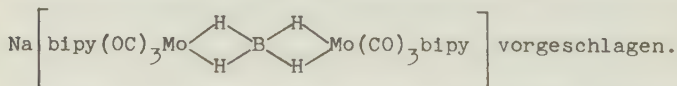
57) H.Sauerborn, unveröffentlichte Ergebnisse.

plexen bewährt haben⁵⁸⁾, sind in der Literatur bisher nur wenige Substitutionsreaktionen an metallorganischen Verbindungen durch das BH_4^- -Anion aufgeführt. Bird und Wallbridge⁵⁹⁾ beschreiben die Umsetzung von $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ mit $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ in Mesitylen oder Toluol bei Raumtemperatur, wobei neben $\text{Mn}_3(\text{CO})_{10}(\text{BH}_3)_2\text{H}$ die Verbindung $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{BH}_4$ entsteht, die als Substitutionsprodukt des $[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$ -Kations aufgefaßt werden kann. H.Nöth und R.Hartwimmer⁶⁰⁾ erhielten eine Verbindung der Bruttozusammensetzung $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiBH}_4$, der aufgrund spektroskopischer Untersuchungen die Struktur



zugeordnet werden konnte.

Setzt man $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3$ mit bipy und NaBH_4 oder LiBH_4 im Molverhältnis 1:1:1 in Äther oder Diglym bei Raumtemperatur um, so erhält man eine schwarze, mikrokristalline und diamagnetische Verbindung. Aus der Tatsache, daß hierbei keine Gase, insbesondere kein H_2 , auftreten, kann geschlossen werden, daß sich bei dieser Reaktion kein Reduktionsvorgang abgespielt hat. Aufgrund der analytischen Daten und des IR-Spektrums wird für diese Verbindung die Struktur



Dieser ionogene Komplex ist in polaren Lösungsmitteln mit violettroter Farbe löslich, jedoch tritt spontan Abspal-

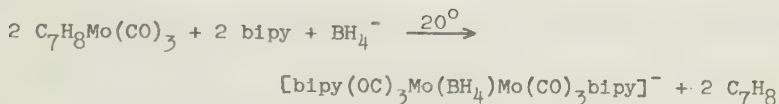
58) H.Behrens und W.Haag, Chem.Ber. 94, 312 (1961).

59) P.H.Bird und M.G.H.Wallbridge, Chem.Comm. 1968, 687.

60) H.Nöth und R.Hartwimmer, Chem.Ber. 93, 2238 (1960).

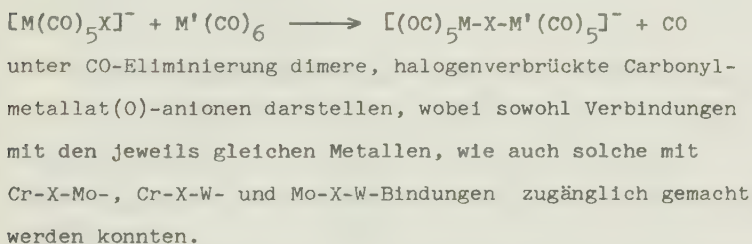
tung von BH_4^- ein, so daß die Aufnahme eines ^1H -NMR-Spektrums und die Bestimmung der Äquivalenz-leitfähigkeit nicht möglich ist.

Die nach

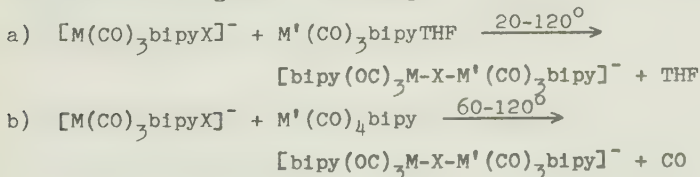
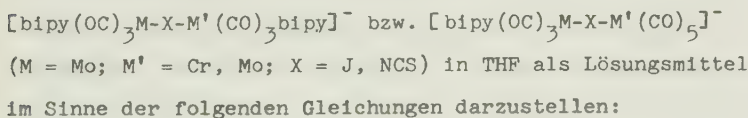


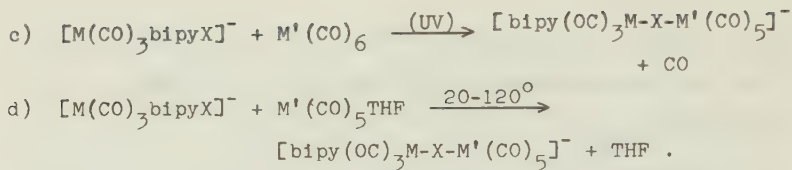
erhaltene Verbindung kann auch aus $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipy}]_2$ und BH_4^- in den oben genannten Lösungsmitteln erhalten werden.

Vor kurzem konnte J.K.Ruff⁴¹⁾ durch Umsetzung von $[\text{M}(\text{CO})_5\text{X}]^-$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) mit $\text{M}'(\text{CO})_6$ ($\text{M}' = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) gemäß:



Diesem Gesichtspunkt folgend, wurde versucht, auf grundsätzlich ähnlichen Wegen, sowohl die symmetrischen als auch die unsymmetrischen Verbindungstypen



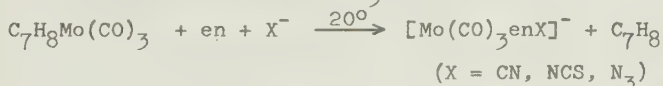


Alle diese Versuche waren jedoch erfolglos, da bei den Reaktionen nach den Gleichungen a) und b) unter Eliminierung von X^- ($\text{X} = \text{J}, \text{SCN}$) in THF jeweils die einkernigen Tricarbonylverbindungen $\text{M}(\text{CO})_3\text{bipyTHF}$ bzw. $\text{M}'(\text{CO})_3\text{bipyTHF}$ entstehen. Da die ionogenen Ausgangsverbindungen nur in polaren Lösungsmitteln löslich sind, ist die Verwendung unpolarer Solvenzien, die die Bildung dieser einkernigen Tricarbonylverbindungen ausschließen würden, nicht möglich. Auch die Umsetzungen c) und d) führen nicht zur Bildung zweikerniger, halogen- bzw. SCN-verbrückter Verbindungen, da sich hierbei wiederum X^- abspaltet und im wesentlichen $\text{M}(\text{CO})_4\text{bipy}$ und $\text{M}'(\text{CO})_4\text{bipy}$ gebildet werden. Bei den letzten Reaktionen ist es somit charakteristisch, daß im Sinne einer CO-Symproportionierung aus den Tricarbonyl- und Hexa- bzw. Pentacarbonylstufen jeweils Tetracarbonylverbindungen entstehen.

IV) Umsetzungen von Cycloheptatrien-molybdän-tricarbonyl
mit Äthylendiamin (en) und verschiedenen Anionen.

Nachdem durch die Umsetzungen von $C_7H_8M(CO)_3$ ($M = Cr, Mo, W$) mit den relativ guten π -Acceptoren bipy bzw. phen und verschiedenen anionischen Liganden ein neuer Weg zur Darstellung von Carbonylmetallaten(O) der Zusammensetzung $[M(CO)_3bipyX]^-$ bzw. $[M(CO)_3phenX]^-$ erschlossen werden konnte, sollten weitere Versuche klären, ob die N-Heterocyclen bipy und phen auch durch Äthylendiamin ersetzt werden können, das bekanntlich keine π -Bahnfunktionen besitzt und daher nicht zur Rückbindung befähigt ist.

Bei den Reaktionen von $C_7H_8Mo(CO)_3$ mit en und X^- ($X = CN, SCN, N_3$) können die bisher unbekannten, gelben, diamagnetischen, in polaren Solvenzien mäßig löslichen Verbindungen des Typs $[Mo(CO)_3enX]^-$ nach:

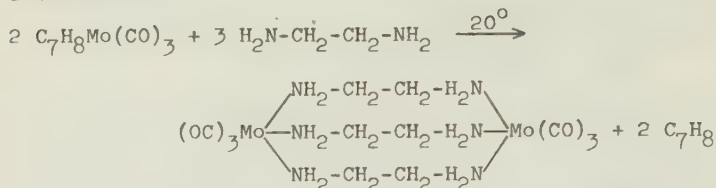


isoliert werden.

Die entsprechenden Halogenokomplexe werden auf diesem Wege nicht erhalten, da hierbei, wie bei der Umsetzung von $C_7H_8Mo(CO)_3$ mit en in Methanol, die bereits von Hieber und Mitarbeitern⁶¹⁾ beschriebene, en-verbrückte, diamagnetische Verbindung $(OC)_3Mo(en)_3Mo(CO)_3$ in nahezu quantitativer

61) W.Hieber, K.Englert und K.Rieger, Z.anorg.allg.Chem. 300, 295 (1959).

Ausbeute entsteht, die praktisch in allen Solvenzien unlöslich ist:



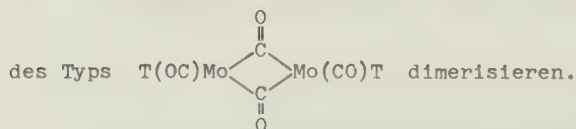
V) Umsetzungen von $(\text{C}_4\text{H}_6)_2\text{Mo(CO)}_2$ mit dreizähnigen

Liganden.

=====

Da durch Substitution des dreizähnigen Liganden Cycloheptatrien mittels zweizähniger Liganden, wie bipy und phen, die Darstellung neuartiger, carbonylverbrückter Komplexe in der VI. Nebengruppe gelungen war, sollte versucht werden, die vier freien Koordinationsstellen des Mo(CO)_2 , das aus Bis(1.3-butadien)-molybdän-dicarbonyl

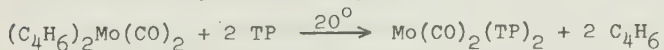
$(\text{C}_4\text{H}_6)_2\text{Mo(CO)}_2$ darstellbar sein sollte, durch dreizählige Liganden, wie 2.2'.2"-Tripyridyl (tripy) und 1.1.1.-Tris(diphenylphosphinmethylen)-äthan (TP), zu besetzen. Die entstehenden, koordinativ ungesättigten Verbindungen $\text{Mo(CO)}_2\text{T}$ (T = tripy, TP) sollten sich dann analog dem oben beschriebenen $\text{M(CO)}_3\text{D}$ über CO-Brücken unter Bildung



Bei der Umsetzung von $(C_4H_6)_2Mo(CO)_2$ mit dem dreizähnigen N-Liganden tripy ergibt sich jedoch ein braun-schwarzes Substanzgemisch, aus dem keine Verbindungen analysenrein abgetrennt werden können. Außerdem werden wechselnde Mengen CO freigesetzt, so daß unter anderem auch die Bildung von $Mo(tripy)_2$ angenommen werden muß, das jedoch wegen seiner Schwerlöslichkeit ebenfalls nicht analysenrein anfällt.

Setzt man dagegen $(C_4H_6)_2Mo(CO)_2$ mit dem dreizähnigen P-Liganden TP bei Raumtemperatur in Benzol oder Petroläther um, so erhält man eine orange-farbene, diamagnetische Verbindung der analytischen Zusammensetzung $Mo(CO)_2(TP)_2$, deren Summenformel durch Molekulargewichtsbestimmung in Benzol bewiesen werden kann.

Die Entscheidung, wie die beiden dreizähnigen Phosphorliganden gebunden sind, ist schwierig, da achtfach koordiniertes Molybdän bei solchen Verbindungstypen bisher nicht bekannt ist. Das bedeutet somit, daß ein oder mehrere Phosphoratome nicht koordinativ an das Metall gebunden sind. Um das nachzuweisen, wurde die Verbindung, zwecks Quaternisierung des nichtkoordinierten Phosphors, mit CH_3J umgesetzt, was allerdings unter Eliminierung von CO zur vollständigen Zersetzung des Komplexes führt. Daher ist es nicht möglich Angaben darüber zu machen, ob sechs- oder sieben-fach koordiniertes Molybdän vorliegt.



Das IR-Spektrum des $Mo(CO)_2(TP)_2$ in KBr/fest zeigt nur eine CO-Absorption, was auf einen trans-Komplex schließen läßt.

In CH_2Cl_2 sind dagegen zwei scharfe CO-Valenzschwingungen zu beobachten, die für cis-Stellung der beiden CO-Gruppen sprechen. Mögliche Strukturen der Verbindung $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{TP})_2$ werden im IR-Teil dieser Arbeit ausführlich diskutiert.

VI) Diskussion der IR-Spektren.

- A) IR-Spektren der Verbindungen $\text{M}(\text{CO})_3\text{DL}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$;
 $\text{D} = \text{bipy}, \text{phen}$; $\text{L} = \text{CH}_3\text{OH}, \text{THF}, \text{C}_2\text{H}_5\text{-O-C}_2\text{H}_5, \text{CH}_3\text{CN},$
 $\text{H}_3\text{C-CO-CH}_3$).

Die bei der Einwirkung polarer organischer Solvenzien auf $\text{C}_7\text{H}_8\text{M}(\text{CO})_3$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) und bipy bzw. phen entstehenden pseudo-oktaedrisch konfigurierten Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung $\text{M}(\text{CO})_3\text{bipyL}$ bzw. $\text{M}(\text{CO})_3\text{phenL}$ sind im Prinzip den schon vor längerer Zeit beschriebenen Verbindungen $\text{M}(\text{CO})_3\text{D}(\text{NH}_3)$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{D} = \text{bipy}, \text{phen}$)¹⁸⁾ an die Seite zu stellen. In allen Fällen handelt es sich um einzähnige Liganden, die keine π -Acceptoreigenschaften besitzen. Aufgrund der reinen Donorwirkung von L bzw. NH_3 wird die negative Ladung fast ausschließlich auf die CO-Moleküle übertragen, was sich in der insgesamt recht langwelligen Lage der CO-Absorptionen (vgl. Tab.2) in den Spektren der oben aufgeführten Komplexe bemerkbar macht. Mit Ausnahme von $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{DCH}_3\text{OH}$ ($\text{D} = \text{bipy}, \text{phen}$) sind die CO-Gruppen cis-ständig um das zentrale Molybdänatom angeordnet. Die Spektren zeigen nämlich, besonders in Lösung, je

zwei Absorptionsbanden der Rassen $A_1 + E$, bei Annahme von C_{3v} -Pseudosymmetrie (die Liganden bipy, phen und L werden hierbei als Punktmassen angesehen).

Im $Mo(CO)_3bipyCH_3OH$ und $Mo(CO)_3phenCH_3OH$ befinden sich die CO-Moleküle dagegen offensichtlich in trans-Stellung, nachdem im Spektrum drei etwa gleich starke Banden mit den irreduziblen Darstellungen $2 A_1 + B_1$ im Bereich endständiger CO-Gruppen erscheinen (C_{2v} -pseudo-Symmetrie).

Die um 760 cm^{-1} auftretenden, intensiven Absorptionen sind charakteristisch für 2,2'-Bipyridyl bzw. 1,10-Phenanthrolin und entsprechen den $\gamma(C-H)$ -out of plane Deformationsschwingungen.

Tab. 2: C-O-Valenz- und $\gamma(C-H)$ -out of plane Deformationsschwingungen (in cm^{-1}) von Verbindungen des Typs $M(CO)_3DL$ ($M = Cr, Mo, W$; $D = bipy, phen$; $L =$ polare Lösungsmittel bzw. zum Vergleich NH_3).

Verbindung	$\nu(C-O)$	$\gamma(C-H)$	Pseudosym.	Phase
$Cr(CO)_3bipyCH_3OH^{+)}$	1893 st (A_1) 1770 sch (E) 1752 sst	761 st	C_{3v}	fest/KBr
$Cr(CO)_3bipyNH_3^{18)}$	1873 st (A_1) 1765 sch (E) 1727 sst		C_{3v}	fest/KBr
$Mo(CO)_3bipyCH_3OH$	1899 sst (A_1) 1788 sst (B_1) 1713 sst (A_1) 1910 st (A_1) 1794 sst (B_1) 1757 sst (A_1)	762 st	C_{2v} C_{2v}	fest/KBr Lsg. CH_3OH

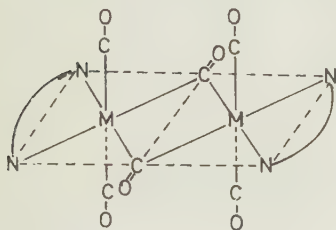
+) In diesen Spektren treten weitere Banden auf, die auf eine Ligandendisproportionierung $M(CO)_2-M(CO)_4$ schließen lassen.

Tab. 2: Fortsetzung

Verbindung	$\nu(\text{C-O})$	$\gamma(\text{C-H})$	Pseudo- sym.	Phase
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipyTHF}$	1897 st (A_1)	763 st	C_{3v}	fest/KBr
	1777 sch (E)			
	1761 sst			
	1910 st (A_1)		C_{3v}	Lsg. THF
	1793 sst (E)			
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipyO}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	1900 st (A_1)		C_{3v}	fest/KBr
	1790 sch (E)			
	1776 sst			
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipyCH}_3\text{CN}$	1899 sst (A_1)	757 st	C_{3v}	fest/KBr
	1776 sst (E)			
	1755 sst			
	1911 st (A_1)		C_{3v}	Lsg. CH_3CN
	1794 sst (E)			
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipyOC}(\text{CH}_3)_2$	1900 st (A_1)		C_{3v}	fest/KBr
	1763 sst (E)			
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipyNH}_3^{18)}$	1885 st (A_1)		C_{3v}	fest/KBr
	1772 sch (E)			
	1738 sst			
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{phenCH}_3\text{OH}$	1898 st (A_1)		C_{2v}	fest/KBr
	1788 st, b (B_1)			
	1725 sst (A_1)			
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{phenTHF}$	1898 st (A_1)		C_{3v}	fest/KBr
	1783 sst (E)			
	1760 sst			
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{phenO}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	1896 st (A_1)		C_{3v}	fest/KBr
	1767 sch (E)			
	1750 sst			
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{phenNH}_3^{18)}$	1890 st (A_1)		C_{3v}	fest/KBr
	1775 sch (E)			
	1748 sst			
$\text{W}(\text{CO})_3\text{bipyO}(\text{C}_2\text{H}_5)_2^+)$	1877 st (A_1)		C_{3v}	fest/KBr
	1756 sst (E)			

B) IR-Spektren von $[M(CO)_3bipy]_2$ ($M = Cr, Mo, W$) und
 $[M(CO)_3phen]_2$ ($M = Mo, W$).

Für die Verbindungen des Typs $[M(CO)_3D]_2$ ($D = bipy, phen$)
 kommen im Prinzip sechs Strukturmodelle in Frage: Abb.5



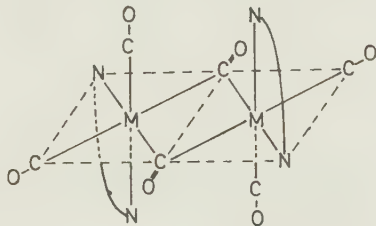
D_{2h}

4 $\nu(C-O)$: $A_g + B_{1u} + B_{2g} + B_{3u}$

davon IR-aktiv: $B_{1u} + B_{3u}$

2 $\nu(>C=O)$: $A_g + B_{2u}$

davon IR-aktiv: B_{2u}



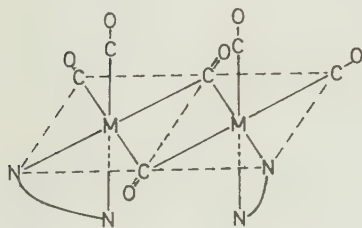
C_1

4 $\nu(C-O)$: $2A_g + 2A_u$

davon IR-aktiv: $2A_u$

2 $\nu(>C=O)$: $A_g + A_u$

davon IR-aktiv: A_u



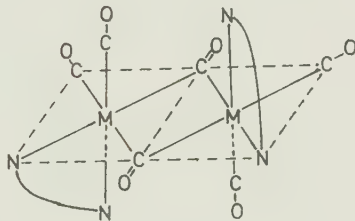
C_s

4 $\nu(C-O)$: $2A' + 2A''$

davon IR-aktiv: $2A' + 2A''$

2 $\nu(>C=O)$: $A' + A''$

davon IR-aktiv: $A' + A''$



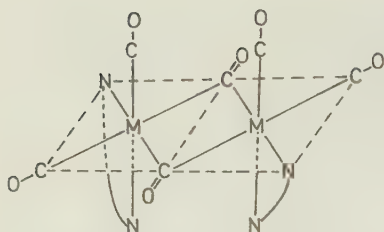
C_2

4 $\nu(C-O)$: $2A + 2B$

davon IR-aktiv: $2A + 2B$

2 $\nu(>C=O)$: $A + B$

davon IR-aktiv: $A + B$



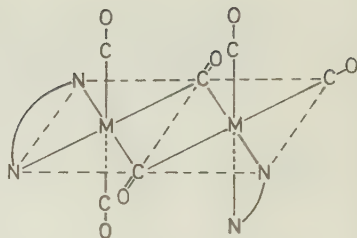
C_2

4 ν (C-O): 2A+2B

davon IR-aktiv: 2A+2B

2 ν (C=O): A+B

davon IR-aktiv: A+B



C_1

4 ν (C-O): 4A

alle IR-aktiv

2 ν (C=O): 2A

alle IR-aktiv

Mit Sicherheit lassen sich demnach theoretisch nur die all-trans- (Punktgruppe D_{2h} bzw. C_1) von den cis-trans- (Punktgruppe C_2) und all-cis- (Punktgruppe C_s) Isomeren unterscheiden, da in den trans-Formen nur jeweils zwei endständige C-O-Valenzschwingungen bzw. eine "Brücken-CO"-Valenzschwingung aktiv sind.

Aufgrund der in den Spektren der Molybdänkomplexe aufgefundenen Anzahl von Absorptionsbanden muß angenommen werden, daß die Verbindungen entweder D_{2h} - oder C_1 -Symmetrie besitzen, d.h. die all-trans-Konfiguration bevorzugen. Allerdings treten noch intensitätsschwache Banden auf, die entweder auf eine geringfügige Zersetzung der Substanz während der Aufnahme der Spektren, oder auf eine Symmetrierniedrigung (verzernte D_{2h} - oder C_1 -Strukturen) schließen lassen.

Wesentlich schwieriger sind die Spektren der entsprechenden Wolframverbindungen zu interpretieren. Während sie im

wesentlichen die gleiche Schwingungsstruktur wie die Molybdänkomplexe aufweisen, wird die für eine D_{2h} - oder C_1 -Symmetrie erforderliche Anzahl von Banden zum Teil bei weitem überschritten, da die theoretisch zu erwarteten Banden von zahlreichen Satelliten begleitet sind. Das mag wohl hauptsächlich daran liegen, daß die Wolframverbindungen sich wegen ihrer überaus großen Temperatur- und Luftempfindlichkeit leicht zersetzen. Da sie in allen gebräuchlichen Solvenzien unlöslich sind, können auch keine Spektren in Lösung aufgenommen werden. Eine exakte Ermittlung der Struktur scheidet damit aus.

Im Spektrum des sehr empfindlichen $[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{bipy}]_2$ erscheinen neben den Absorptionen dieser Verbindung zahlreiche Banden, die auf eine Ligandendisproportionierung der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Stufe in $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{bipy}_2$ und $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{bipy}$ schließen lassen. Wenn auch das Spektrum im wesentlichen mit demjenigen des $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipy}]_2$ verglichen werden kann, so ist die exakte Strukturermittlung von $[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{bipy}]_2$ jedoch wie im Falle der Wolframverbindungen nicht möglich.

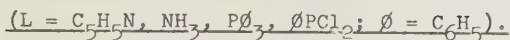
In allen Spektren erscheinen im Bereich von $700 - 850 \text{ cm}^{-1}$ die Absorptionen der $\gamma(\text{C-H})$ -out of plane Deformationsschwingungen, die für die Anwesenheit der bipy- und phen-Liganden charakteristisch sind.

Schließlich sei noch erwähnt, daß aus den IR-Spektren eindeutig die dimere Struktur der obengenannten Verbindungen hervorgeht.

Tab. 3: $\nu(\text{C-O})$ -, $\nu(>\text{C=O})$ -Valenz- und $\gamma(\text{C-H})$ -Deformations-
schwingungen (in cm^{-1}) von Verbindungen des Typs
 $[\text{M}(\text{CO})_3\text{bipy}]_2$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) und $[\text{M}(\text{CO})_3\text{phen}]_2$
($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) (fest/KBr)

Verbindung	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(>\text{C=O})$	$\gamma(\text{C-H})$
$[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{bipy}]_2$	1902 sst 1811 st 1782 m	1694 sch 1655 sst	
$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipy}]_2$	1910 st 1787 sst	1722 s 1666 m	762 m
$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{phen}]_2$	1918 sst 1804 sst 1787 sch	1673 ss,sch 1639 st	844 s-m carbocycl. 724 s heterocycl.
$[\text{W}(\text{CO})_3\text{bipy}]_2$	1906 sst 1888 sch 1812 st 1780 m	1642 sch 1603 sch 1596 sst	766 s-m
$[\text{W}(\text{CO})_3\text{phen}]_2$	1915 st 1890 sst 1807 sch 1797 st 1769 st, b 1742 sch	1615 st	846 m carbocycl. 725 s-m heterocycl.

C) IR-Spektren von $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipyL}$



Wie bereits oben dargelegt wurde, können die CO-Gruppen in Verbindungen des Typs $\text{M}(\text{CO})_3\text{bipyL}$ grundsätzlich in zwei isomeren Formen um das zentrale Metallatom angeordnet sein, nämlich transaxial oder in cis-Form. Im ersten Fall sind infolge der pseudo- C_{2v} -Symmetrie drei IR-aktive C-O-Valenzschwingungen der Rassen $2\text{A}_1 + \text{B}_1$, im zweiten dagegen infolge der pseudo- C_{3v} -Symmetrie nur zwei IR-aktive $\nu(\text{C-O})$ -Banden ($\text{A}_1 + \text{E}$) zu erwarten.

Nachdem in den IR-Spektren der Aminkomplexe $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipyL}$ (L = $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, NH_3) nur zwei Absorptionen im Bereich endständiger CO-Gruppen auftreten, liegt in diesen Fällen - sowohl in Lösung als auch in festem Zustand - der cis-Typ vor. M.H.B.Stiddard²¹⁾ fand hingegen bei der Pyridinverbindung $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipy}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$ drei Absorptionsbanden im 5μ -Bereich (Lsg. $\text{ClH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl}$); diese Ergebnisse konnten von uns in keinem Fall bestätigt werden. Unabhängig davon, auf welchem Wege diese Verbindung dargestellt bzw. in welchem Lösungsmittel sie vermessen wird, treten in jedem Falle nur zwei Banden auf.

Bei der entsprechenden Phosphinverbindung $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipyP}\phi_3$ ergab sich dagegen eine Übereinstimmung der beobachteten Frequenzen. Aufgrund der geringen Frequenzdifferenz der beiden langwelligsten Banden muß man indessen eine Aufspaltung der E-Schwingung annehmen, so daß auch hier der cis-Typ vorliegt. Diese Aufspaltung wird verständlich, wenn man berück-

sichtigt, daß durch die ungleichartigen Liganden die C_{3v} -Symmetrie stark erniedrigt wird.

Keine eindeutige Entscheidung zugunsten der einen oder anderen Form kann bei der außerordentlich zersetzlichen Verbindung $Mo(CO)_3bipyP\emptyset Cl_2$ getroffen werden; in allen Fällen treten stets mehr als drei Absorptionen im Bereich endständiger CO-Moleküle auf, so daß man auf eine weitgehende Zersetzung des Komplexes während der Aufnahme des IR-Spektrums schließen muß.

Tab. 4: $\nu(C-O)$ -Valenzschwingungen und Struktur von Verbindungen des Typs $Mo(CO)_3bipyL$ ($L = C_5H_5N, NH_3, P\emptyset_3$ und $P\emptyset Cl_2$) (in cm^{-1})

Verbindung	$\nu(C-O)$	Phase	Pseudo-symmetrie
$Mo(CO)_3bipyC_5H_5N$	1910 st (A_1)	Lsg. CH_3CN	C_{3v}
	1792 sst (E)		
	1893 st (A_1)	fest/KBr	C_{3v}
	1768 sst, b(E)		
$Mo(CO)_3bipyNH_3$	1910 st (A_1)	Lsg. CH_3CN	C_{3v}
	1789 sst (E)		
	1890 st (A_1)	fest/KBr	C_{3v}
	1755 sst, b(E)		
$Mo(CO)_3bipyP\emptyset_3$	1919 st (A_1)	Lsg. CH_2Cl_2	C_{3v}
	1823 st (E)		
	1794 st		
$Mo(CO)_3bipyP\emptyset Cl_2$	2019 s	Lsg. CH_3CN	?
	1959 m		
	1911 st		
	1877 m		
	1833 m-st		
	1798 m		

D) IR-Spektren von $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{DJ}_2]_2$, $[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{DJ}]_2$

$[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{D}_2\text{J}]_2$ und $[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{D}_2\text{J}]_3$ (D = bipy, phen).

Die Jodoxydationsprodukte des dimeren $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipy}]_2$ und des $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{phen}]_2$, die Verbindungen $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{DJ}_2]_2$ und $[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{DJ}]_2$ (D = bipy, phen), haben sich IR-spektroskopisch als völlig identisch erwiesen mit den von Stiddard²⁴⁾ bzw. Behrens und Ziegler²⁵⁾ auf einem grundsätzlich anderen Wege dargestellten analogen Verbindungen.

Auch die Identität der aus $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{D}]_2$, D und Jod dargestellten Verbindungen $[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{D}_2\text{J}]_2$ und $[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{D}_2\text{J}]_3$ (D = bipy, phen) mit den gleichen Verbindungstypen, die bereits früher aus $\text{Mo}(\text{CO})_2\text{D}_2$ und J_2 dargestellt werden konnten²⁶⁾, geht aus den IR-Spektren eindeutig hervor.

Tab. 5: $\nu(\text{C-O})$ -Valenzschwingungen der Komplexe $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{DJ}_2]_2$, $[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{DJ}]_2$, $[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{D}_2\text{J}]_2$ und $[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{D}_2\text{J}]_3$ (D = bipy, phen) (in cm^{-1})

Verbindung	$\nu(\text{C-O})$	Phase
$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipyJ}_2]_2$	2044 m	Lsg. CHCl_3
	2024 st	
	1980 st	
	1939 sst	
	1888 s	
$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{phenJ}_2]_2$	2027 sch	fest/KBr
	2018 st	
	2005 sch	
	1949 m	
	1917 st	
	1898 s	

Verbindung	ν (C-O)	Phase
$[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{bipyJ}]_2$	1967 m-st 1909 st 1844 sst	fest/KBr
$[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{phenJ}]_2$	1966 m-st 1906,5 st 1858 st 1847 sst	fest/KBr
$[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{bipy}_2\text{J}]_3$	1962 sst 1885 st	fest/KBr
$[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{phen}_2\text{J}]_3$	1962 sst 1885 st	fest/KBr
$[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{bipy}_2\text{J}]_3$	1962 sst 1886 st	fest/KBr
$[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{phen}_2\text{J}]_3$	1962 sst 1885 st	fest/KBr

E) IR-Spektrum von $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipy}]_2^{2-}$.

Für das zweikernige Anion $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipy}]_2^{2-}$ kommen sowohl Modelle mit C_{2v} - und C_{2h} -Symmetrie in Frage, als auch solche, deren Symmetrie niedriger ist (Abb.6). Bei allen Strukturen mit C_{2v} - bzw. C_{2h} -Symmetrie transformieren sich die CO-Valenzschwingungen nach den irreduziblen Darstellungen $\Gamma = 2A_1 + A_2 + 2B_1 + B_2$ bzw. $\Gamma = 2A_g + B_g + A_u + 2B_u$. Damit wären bei C_{2v} fünf Schwingungen ($2A_1 + 2B_1 + B_2$) und bei C_{2h} drei Schwingungen ($A_u + 2B_u$) IR-aktiv. Bei C_1 -Symmetrie sind schließlich sämtliche C-O-Valenzschwingungen IR-aktiv.

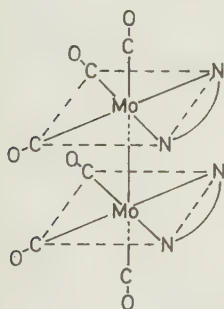
Nun zeigt das IR-Spektrum (fest/KBr) des Komplexanions

$[\text{bipy}(\text{CO})_3\text{Mo}-\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipy}]^{2-}$ im Bereich endständiger CO-Gruppen aber nur 2 Banden, eine mit geringerer (1884 cm^{-1}) und eine mit sehr hoher (1753 cm^{-1}) Intensität. Damit scheiden alle trans- oder cis-trans-konfigurierten Modelle aus. In Frage kommen also vor allem solche, in denen die CO-Moleküle in cis-Stellung um die Molybdänatome angeordnet sind. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die beiden Molekülhälften auch um 45° gegeneinander verdreht sein können, vgl. z.B. Struktur des $[\text{Mo}_2(\text{CO})_{10}]^{2-}$.

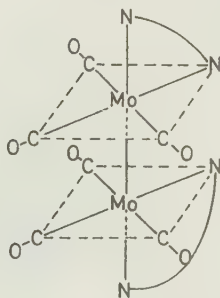
Denkt man sich eine $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipy}$ -Hälfte des Anions durch einen Liganden L ersetzt, so liegt rein formal eine Verbindung der Zusammensetzung $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipyL}$ vor. Auf diesen Typ, der in der Regel C_{3v} -Symmetrie aufweist, wurde oben schon ausführlich eingegangen.

Die langwellige Lage der CO-Absorptionen ergibt sich zwanglos aufgrund der hohen negativen Aufladung der zentralen Molybdänatome.

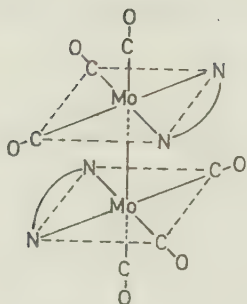
Abb.6 Strukturmodelle für das Anion $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipy}]_2^{2-}$



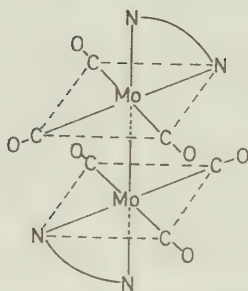
cis- C_{2v}



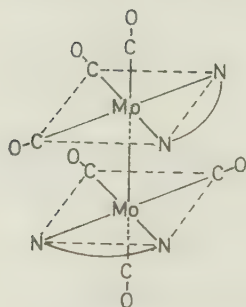
trans- C_{2v}



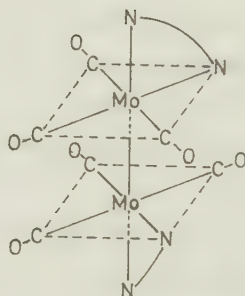
cis-C_{2h}



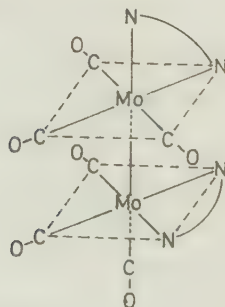
trans-C_{2h}



cis-C₁



trans C₁



cis-trans C₁

F) IR-Spektrum von $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipySO}_2$.

Im $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipySO}_2$ sind die CO-Gruppen cis-ständig um das zentrale Molybdänatom angeordnet, nachdem im IR-Spektrum im wesentlichen nur zwei Banden der Rassen $A_1 + E$ erscheinen, wobei die E-Schwingung infolge einer geringfügigen Symmetrierniedrigung von C_{3v} nach C_s aufgespalten ist (vgl. Tab.6).

Aufgrund der extrem langwelligen Lage der S-O-Valenzschwingungen kann angenommen werden, daß der Schwefel über Sauerstoff an das Metall geknüpft, und der Komplex daher monomer zu formulieren ist. Die große Frequenzdifferenz zwischen $\nu(\text{S-O})$ und $\nu_{\text{as}}(\text{S-O-Mo})$ deutet darauf hin, daß nur ein Sauerstoffatom an das Metall gebunden ist (Abb.7).

Tab. 6: C-O-, S-O-Valenz- und γ -(C-H)-Deformationsschwingungen (in cm^{-1}) von $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipySO}_2$ (fest/KBr)

$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{S-O})$	$\nu_{\text{as}}(\text{S-O-Mo})$	$\gamma(\text{C-H})$
1992 st (A_1)	(1163 m)	928 m	767 m-st
1918 st (E)	1140 m-st		
1879 sst	(1124 m)		

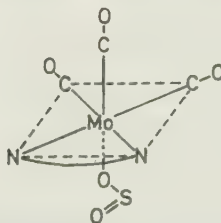


Abb.7 Strukturmodell von $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipySO}_2$

G) IR-Spektrum von $[\text{MoNO}(\text{CO})_2\text{bipy}]_2$.

Für das zweikernige $[\text{MoNO}(\text{CO})_2\text{bipy}]_2$, das mit dem vorher beschriebenen $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipy}]_2^{2-}$ isoster ist, kommt nach dem IR-Spektrum praktisch nur ein Modell mit C_{2h} -Symmetrie in Frage:

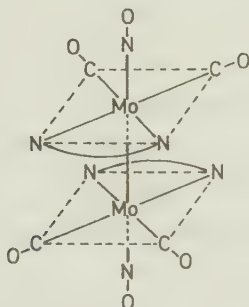


Abb.8 Strukturmodell von $[\text{Mo}(\text{NO})(\text{CO})_2\text{bipy}]_2$
(Punktgruppe C_{2h})

Es treten nämlich nur eine NO-Absorption der Rasse B_u und zwei CO-Banden mit den irreduziblen Darstellungen $\text{A}_u + \text{B}_u$ auf. Alle anderen Strukturen mit C_{2v} oder niedrigerer Symmetrie würden mehr NO- und CO-Absorptionsbanden fordern.

$\nu(\text{C-O})$: 2028 st (A_u); 1942 st-sst (B_u)

$\nu(\text{N-O})$: 1653 sst (B_u)

Die N-O-Valenzschwingung absorbiert bei ziemlich niedrigen Frequenzen, was auf die ausgezeichneten π -Acceptoreigenschaften des NO^+ zurückzuführen ist.

H) IR-Spektren von Verbindungen des Typs $[\text{M}(\text{CO})_3\text{DX}]^-$
($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{D} = \text{bipy}, \text{phen}$; $\text{X} = \text{CN}, \text{NCS}, \text{N}_3, \text{SH}$).

Tab. 7: Charakteristische IR-Frequenzen (in cm^{-1}) von Verbindungen des Typs $[\text{M}(\text{CO})_2\text{PX}]^{\text{--}}$
(M = Cr, Mo, W; D = bipy, phen; X = Cl, Br, J, CN, NCS, N_2 , SH)

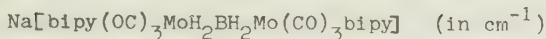
Verbindung	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{C-N})$	$\nu(\text{C-S})$	$\gamma(\text{C-H})$	Struktur pseudo- Symmetrie	Phase
$[\text{Ni}(\text{phen})_2][\text{Cr}(\text{CO})_2\text{bipyCN}]_2$	1883 st (A_1) 1766 sst (E)	2083 s		772 m 762 m	C_{3v}	fest/KBr
$[\text{Ni}(\text{phen})_2][\text{Cr}(\text{CO})_2\text{bipyNCS}]_2$	1888 st (A_1) 1722 sst (E)	2090 m	807 ss	766 m	C_{3v}	fest/KBr
$[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Mo}(\text{CO})_2\text{bipyCl}]$	1907 st (A_1) 1788 sst (E)			761 st	C_{3v}	fest/KBr
$[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Mo}(\text{CO})_2\text{bipyBr}]$	1910 st (A_1) 1791 sst (E)				C_{3v}	Isf. $\cdot\text{CH}_3\text{CN}$
	1898 st (A_1) Zers.?			764 m	C_{3v}	fest/KBr
	1910 st (A_1) 1792 sst (E)				C_{3v}	Isf. $\cdot\text{CH}_3\text{CN}$
$[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Mo}(\text{CO})_2\text{bipyJ}]$	1893 st (A_1) 1783 st (E)			768 m	C_{3v}	fest/KBr
	1752 sst					
	1912 st (A_1) 1794st-ssst (B_1) 1718 sst (A_1)				C_{2v}	Isf. $\cdot\text{CH}_3\text{CN}$

Tab. 7 (Fortsetzung):

Verbindung	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{C-N})$ bzw. $\nu_3(\text{N=N=N})$	$\nu(\text{C-S})$ bzw. $\nu_2(\text{N=N=N})$	$\nu(\text{C-H})$	Struktur pseudo- Symmetrie	Phase
$\text{K}[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipyCN}]$	1895 st (A_1) 1763 sst, b(E) 1902 st (A_1) 1893 Zers.? ¹ 1785 sst (E)	2100 s		766 m	C_{3v} C_{3v}	fest/KBr Lsg. CH_3CN
$[\text{Ni}(\text{phen})_3][\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipyCN}]_2$	1885 st (A_1) 1763 sst (E)	2090 ss		770 s-m	C_{3v}	fest/KBr
$\text{K}[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipyNCS}]$	1905 st (A_1) 1756 sst, b(E) 1911 st (A_1) 1897 Zers.? 1794 sst (E)	2123 m Zers.?	806 ss	760 m	C_{3v} C_{3v}	fest/ KBr Lsg. CH_3CN
$[\text{Ni}(\text{phen})_3][\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipyNCS}]_2$	1887 st (A_1) 1771 sst (E)	2080 m	806 ss	772 m 763 m	C_{3v}	fest/KBr
$[\text{Ni}(\text{phen})_3][\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipyN}_3]_2$	1887 st (A_1) 1755 sst (E)	2090 m	--?	764 m	C_{3v}	fest/KBr
$[\text{P}\phi_4][\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipyN}_3]$		2095 m				fest/KBr
$[\text{Ni}(\text{phen})_3][\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipySH}]_2$	1889 st (A_1) 1745 sst (E)			762 m	C_{3v}	fest/KBr
$[\text{Ni}(\text{phen})_3][\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipySH}]_2$	1911 st (A_1) 1792 st (B_1) 1718 sst (A_1)				C_{2v}	Lsg. CH_3CN
$[\text{Ni}(\text{phen})_3][\text{Mo}(\text{CO})_3\text{phenCN}]_2$	1882 st (A_1) 1767 sch (E) 1756 sst	2089 s		844 m ^x) 727 st ^{xx})	C_{3v}	fest/KBr
$[\text{Ni}(\text{phen})_3][\text{Mo}(\text{CO})_3\text{phenNCS}]_2$	1880 st (A_1) 1763 sst (E) 1740 sst	2087 m	801 ss	854 m 848 m 842 st ^x) 725 st ^{xx})	C_{3v}	fest/KBr
$\text{K}[\text{W}(\text{CO})_3\text{bipyCN}]$	1884 st (A_1) 1761 sst (E) 1893 st (A_1) 1881 st Zers.? 1778 sst (E)	2096 s		763 st	C_{3v} C_{3v}	fest/KBr Lsg. CH_3CN
$[\text{Ni}(\text{phen})_3][\text{W}(\text{CO})_3\text{bipyCN}]_2$	1873 st (A_1) 1750 sst (E)	2090 s		764 m	C_{3v}	fest/KBr
$[\text{P}\phi_4][\text{W}(\text{CO})_3\text{bipyNCS}]$	1880 st (A_1) 1761 sst (E)	2095 m	801 s	767 m	C_{3v}	fest/KBr
$[\text{Ni}(\text{phen})_3][\text{W}(\text{CO})_3\text{bipyNCS}]_2$	1878 st (A_1) 1755 sst (E)	2078 m	806 ss	762 m	C_{3v}	fest/KBr
$[\text{Ni}(\text{phen})_3][\text{W}(\text{CO})_3\text{bipyN}_3]_2^{+)}$	1875 st (A_1) 1750 sst (E)	2100 ss		763 m	C_{3v}	fest/KBr

+) Substanz zeigt eine Bande, die vom freien N_3^- stammt. x) carbocyclisch xx) heterocyclisch

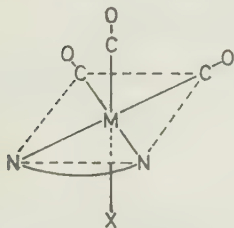
Tab. 8: Charakteristische IR-Frequenzen der Verbindung



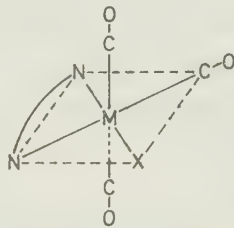
$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{BH}_4)$	$\gamma(\text{C-H})$	Phase
1904 st (A_1)	2330 m,b	775 st	fest/KBr
1780 sst (E)	2105 s		
1765 sch			

Für die in Tab.7 aufgeführten Verbindungen des Typs $[\text{M}(\text{CO})_3\text{DX}]^-$ kommt grundsätzlich, analog den Neutralkomplexen $\text{M}(\text{CO})_3\text{DL}$ ($\text{D} = \text{bipy}, \text{phen}$; $\text{L} = \text{z.B. NH}_3$), entweder pseudo- C_{3v} - oder pseudo- C_{2v} -Symmetrie in Frage, je nachdem, ob die CO-Gruppen cis- oder trans-ständig um das Koordinationszentrum angeordnet sind.

Die IR-Spektren zeigen nun, daß den Komplexen in festem Zustand stets pseudo- C_{3v} -Symmetrie zukommt [$2\nu(\text{C-O})$ der Rassen $A_1 + E$], während speziell die Anionen $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipyJ}]^-$ und $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipySH}]^-$ in CH_3CN -Lösung trans-konfiguriert (pseudo- C_{2v}) sind [$3\nu(\text{C-O})$ der Rassen $2A_1 + B_1$].



pseudo- C_{3v}
(eigentlich C_s)



pseudo- C_{2v}

Abb.9 Strukturmodelle für Anionen des Typs $[\text{M}(\text{CO})_3\text{DX}]^-$

Die zwischen ca. 730 und 850 cm^{-1} auftretenden starken Banden entsprechen den $\nu(\text{C-H})$ -out of plane Deformationsschwingungen der heterocyclischen Liganden bipy und phen. Die kürzerwellige Schwingung wird dabei der $\nu(\text{C-H})$ des carbocyclischen Ringes, die längerwellige der $\nu(\text{C-H})$ des heterocyclischen Ringes im phen-Liganden zugeschrieben⁶²⁾.

Aufgrund der recht langwelligen Lage der CN^- , und der relativ kurzwelligen Lage der C-S-Absorptionen, besitzen die Komplexe der Zusammensetzung $[\text{M}(\text{CO})_3\text{D}(\text{NCS})]^-$ eine Iso-thiocyanat-Struktur mit M-N-C-S-Verknüpfung⁶³⁾.

Infolge der gewinkelten $\text{M}-\text{N}=\text{N}=\text{N}$ -Anordnung sollten eigentlich die auf den N_3^- -Liganden zurückzuführenden Schwingungen ν_{1-3} IR-aktiv sein. Tatsächlich ließ sich indessen nur $\nu_3(\text{N}=\text{N}=\text{N})$ einwandfrei zuordnen, da ν_2 und ν_1 durch zahlreiche Ligandenabsorptionen verdeckt sind.

I) IR-Spektren von Verbindungen des Typs $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{enX}]^-$ (en = Äthylendiamin; X = CN, NCS, N_3).

Für die Anionen mit dem zweizähligen en-Liganden gilt grundsätzlich das gleiche Prinzip, wie für die oben beschriebenen bipy- und phen-Komplexe des Typs $[\text{M}(\text{CO})_3\text{DX}]^-$. In festem Zustand kommt ihnen durchwegs C_{3v} -Symmetrie zu (vgl. Tab.9).

62) Vgl. auch A.A.Schilt und R.C.Taylor, J.inorg.nucl.Chem. 2, 211 (1959).

63) E.Lindner und H.Behrens, Spectrochim.Acta 1967, 3025, Vol. 23A.

Tab. 9: Charakteristische IR-Frequenzen (in cm^{-1}) von Verbindungen des Typs $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{enX}]^-$
(X = CN, NCS, N_3).

Verbindung	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{C-N})$ bzw. $\nu_3(\text{N=N=N})$	$\nu(\text{C-S})$	$\nu(\text{NH}_2)$	pseudo- Symmetrie	Phase
$\text{K}[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{enCN}]$	1882 st (A_1) 1750 sch (E) 1725 sst	2100 s		3343 m 3300 m	C_{3v}	fest/KBr
$[\text{P}\phi_4][\text{Mo}(\text{CO})_3\text{enCN}]$	1895 st (A_1) 1878 st Zers.? 1737 sst (E)	2090 s		3350 s 3297 s	C_{3v}	fest/KBr
$[\text{P}\phi_4][\text{Mo}(\text{CO})_3\text{enNCS}]$	1895 st (A_1) 1755 sch (E) 1740 sst	2085 m	795 ss	3370 ss 3310 ss	C_{3v}	fest/KBr
$[\text{Ni}(\text{phen})_3][\text{Mo}(\text{CO})_3\text{enN}_3]^+$	1897 st (A_1) 1768 sst (E)	2090 m			C_{3v}	Lsg. CH_3CN
	1888 st (A_1) 1763 sst (E)	2090 m			C_{3v}	fest/KBr

+) In diesem Spektrum treten weitere Banden auf, die auf Zersetzung zurückzuführen sind.

J) IR-Spektrum von $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{TP})_2$
(TP = 1.1.1-Tris(diphenylphosphinmethyl)-äthan).

Für das $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{TP})_2$, das sich formal durch Substitution des $\text{Mo}(\text{CO})_6$ mit TP ableitet, sind prinzipiell zwei Isomere zu diskutieren (Abb.10).

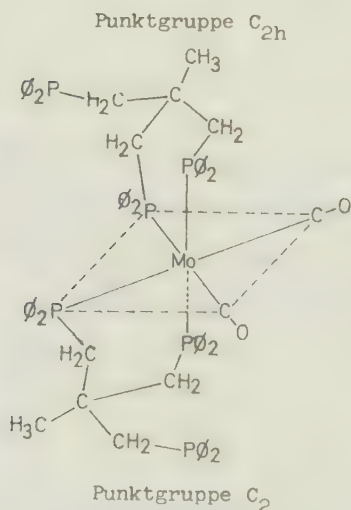
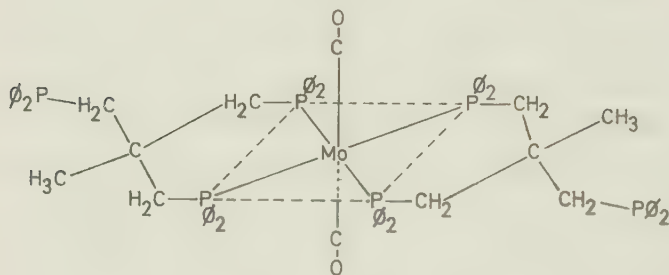


Abb.10 Strukturmodelle für $\text{Mo}(\text{CO})_2\text{TP}_2$

Im ersten Fall (C_{2h}) ist eine IR-aktive $\nu(C-O)$ der Rasse B_u , im zweiten sind dagegen 2 IR-aktive $\nu(C-O)$ der Rassen A + B zu fordern.

Tatsächlich konnten beide Isomere nachgewiesen werden. Im festen Zustand erscheint im IR-Spektrum nur eine intensive C-O-Absorption, in CH_2Cl_2 -Lösung treten dagegen zwei etwa gleich starke Banden auf, was für eine cis-Konfiguration spricht.

Tab. 10: Charakteristische IR-Frequenzen (in cm^{-1}) des Komplexes $Mo(CO)_2(TP)_2$

$\nu(C-O)$	Struktur	Phase
1794 sst (B_u)	C_{2h}	fest/KBr
1857 st-sst (A)	C_2	Lsg. CH_2Cl_2
1791 sst (B)		

Experimenteller Teil

I) Arbeitsmethodik

Sämtliche Versuche werden unter peinlichem Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit durchgeführt. Als Schutzgas wird N_2 verwendet, der mit Hilfe einer $CrSO_4$ -Lösung nachgereinigt und mit konz. H_2SO_4 , festem KOH und P_2O_5 getrocknet wird.

Bei der Durchführung der Umsetzungen in flüssigem NH_3 oder flüssigem SO_2 verfährt man nach der bereits früher beschriebenen Arbeitsweise^{58, 64)}. Als Reaktionsgefäße dienen vornehmlich dickwandige Einschlußrohre oder Schlenkrohre.

Zur Bestimmung eventuell freigesetzter Gase werden die Einschlußrohre an einer Geissler-Pumpe nach Toepler geöffnet; das dabei abgepumpte Gas wird mit einem Fraktometer der Firma Perkin-Elmer analysiert. Zur quantitativen Bestimmung wird das Gas zur Abtrennung von CO in einer ammoniakalischen CuCl-Lösung absorbiert.

Während die Bestimmung von C, H und N durch Mikroelementaranalyse erfolgt, werden die Alkalimetalle Li, Na und K flammenphotometrisch bestimmt. Die Schwefelanalysen werden nach Pregl-Roth⁶⁵⁾ durchgeführt.

Chrom, Molybdän und Wolfram werden mittels HNO_3 in Cr_2O_3 ,

64) H.Behrens und R.Weber, Z.anorg.allg.Chem. 291, 122 (1957).

65) Pregl-Roth, Quantitative organische Mikroanalyse, Springer Verlag, Wien 1958, S. 153-160.

MoO_3 bzw. WO_3 überführt und zur Wägung gebracht⁶⁶⁾. Bei Anwesenheit von Alkalimetallen oder Nickel wird Chrom zu CrO_4^{2-} oxydiert und jodometrisch bestimmt, Molybdän nach einer modifizierten Vorschrift von E.A.Kanevskii⁶⁷⁾ mit HNO_3 zu MoO_3 oxydiert, in KOH gelöst und schließlich in ca. 40% H_3PO_4 polarographisch bestimmt. Die Wolframanalyse wird ebenfalls polarographisch durchgeführt, jedoch wird als Grundelektrolyt 6 n HCl verwendet⁶⁸⁾.

Nickel wird mit Dimethylglyoxim gefällt und ausgewogen. Die Jodanalysen erfolgen nach Aufschluß mit Na_2O_2 in der Parrbombe. Nach Zugabe von J^- wird angesäuert und das freigesetzte Jod mit n/10 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung titriert. Die übrigen Halogene werden mit AgNO_3 -Lösung maßanalytisch bestimmt.

Die Molekulargewichtsbestimmungen erfolgen osmometrisch mit einem Mechrolab Osmometer Modell 301 A; die Leitfähigkeiten werden mit einem Konduktoskop Lyotest der Firma Lautenschlager, München, ermittelt.

Die magnetischen Messungen werden nach Gouy⁶⁹⁾ durchgeführt.

Die IR-Spektren der beschriebenen Verbindungen sind mit einem Beckmann IR 7 Doppelstrahl-Infrarot-Spektrometer mit

66) H.R.Nigam, R.S.Nyholm und M.H.B.Stiddard, J.chem.Soc. (London) 1960, 1803.

67) E.A.Kanevskii und L.A.Shvartsburd, Zavodskaya Lab. 2, 283 (1940); CA 34, 5782 (1940).

68) M.v.Stackelberg, P.Klinger, W.Koch und E.Krath, Tech.Mitt.Krupp Forschungsber. 2, 59 (1939).

69) W.Klemm, Magnetochemie, Akademische Verlagsgesellschaft Leipzig 1936, S. 41.

NaCl- und CsJ-Austauschoptik aufgenommen.

II) Darstellung der Ausgangsverbindungen.

$\text{C}_7\text{H}_8\text{Cr}(\text{CO})_3$ erhält man nach Abel et al.⁷⁰⁾, wenn man $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in Ligroin (Sdp. 100-140°) unter N_2 mit einem Überschuß an Cycloheptatrien 40 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Die dunkelrote Verbindung wird zweimal aus Petroläther umkristallisiert und im Hochvakuum bei 80° sublimiert.

Für die Darstellung von $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3$ wurde die Vorschrift⁷⁰⁾ modifiziert. Man bestrahlt eine auf 140° erhitzte Suspension von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ in einem Gemisch von Cycloheptatrien und Ligroin (ca.1:1) 5 Stunden mit einer ungekühlten Niederdruck-UV-Lampe. Das absublimierende Carbonyl wird in kurzen Zeitabständen in die Reaktionslösung zurückgestoßen. Danach zieht man das Lösungsmittel und überschüssiges C_7H_8 im Vakuum ab und sublimiert bei 40° noch vorhandenes Carbonyl aus dem Rückstand. Nach zweimaliger Sublimation im Hochvakuum bei 80° erhält man $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3$ in analysenreiner Form.

Die präparative Darstellung des $\text{C}_7\text{H}_8\text{W}(\text{CO})_3$ erfolgt nach Manuel und Stone⁷¹⁾ durch siebenstündiges Erhitzen von $\text{W}(\text{CO})_6$ mit einem Überschuß an C_7H_8 in Ligroin auf ca. 140°. Zur Erhöhung der Ausbeuten empfiehlt es sich jedoch, die Reaktion unter UV-Bestrahlung vorzunehmen. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum abgezogen und der Rückstand wie beim $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3$ aufgearbeitet.

70) E.W.Abel und Mitarbeiter, J.chem.Soc.(London) 1958, 4559.

71) T.A.Manuel und F.G.A.Stone, Chem. and Ind. 1960, 231.

$(C_4H_6)_2Mo(CO)_2$ erhält man nach E.O.Fischer et al.⁷²⁾ aus (Mesitylen) $Mo(CO)_3$ und Butadien-(1,3) in n-Pentan. Die Reinigung der Verbindung erfolgt durch fraktionierte Sublimation.

III) Umsetzungen von $C_7H_8M(CO)_3$ (M = Cr, Mo, W) mit bipy bzw. phen in polaren Lösungsmitteln.

Versuchsbedingungen:

Einwaage: 1 mmol $C_7H_8M(CO)_3$ und

1 mmol bipy bzw. phen

Lösungsmittel (L): 10 - 15 ml

(L = Methanol, Diäthyläther, THF, Aceton, Acetonitril)

Reaktionstemperatur für M = Cr: 60°

für M = Mo, W: 20°

Reaktionszeit für M = Cr: 3 Tage

für M = Mo, W: 6 - 24 Stunden

Die Verbindungen $M(CO)_3DL$ (M = Cr, Mo, W; D = bipy, phen), bei denen L = CH_3OH , $(C_2H_5)_2O$ bzw. THF, fallen nach längerem Stehen bei 5° aus. Nach dem Trocknen am Hochvakuum werden sie zur Entfernung unumgesetzter Liganden rasch mit auf 5° gekühltem Petroläther gewaschen und erneut getrocknet. Bei den Versuchen mit L = CH_3COCH_3 oder CH_3CN müssen die Lösungen am Hochvakuum bis zur Kristallisation eingeengt werden. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie oben beschrieben.

72) E.O.Fischer und Mitarbeiter, Chem.Ber. 93, 3006 (1960).

Tab. 11: Analysen und Farben der Verbindungen $M(\text{Co})_3\text{bipyL}$ und $M(\text{Co})_3\text{phenL}$
(M = Metall; bipy = $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$; phen = $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$)

Verbindung	M (%)	C (%)	H (%)	N (%)	Ausbeute (%)	Farbe
$\text{Cr}(\text{Co})_3\text{bipyCH}_2\text{OH}$	Ber.: 16,05 Gef.: 17,26	51,80 51,93	3,70 2,95	8,64 8,37	60	schwarz
$\text{Mo}(\text{Co})_3\text{bipyCH}_2\text{OH}$	Ber.: 26,08 Gef.: 26,50	45,60 45,20	2,42 2,56	7,60 7,33	92	dunkelviolett
$\text{Mo}(\text{Co})_3\text{bipyO}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	Ber.: 23,40 Gef.: 23,29	49,71 49,64	4,39 4,05	6,83 7,05	90,5	schwarz
$\text{Mo}(\text{Co})_3\text{bipyC}_4\text{H}_8\text{O}^+$	Ber.: 23,40 Gef.: 23,18	50,00 49,65	3,91 3,89	6,85 7,12	49,9	schwarz
$\text{Mo}(\text{Co})_3\text{bipyCH}_2\text{COCH}_3$	Ber.: 24,38 Gef.: 24,67	48,75 48,53	3,56 3,20	7,11 6,89	61	blaurot
$\text{Mo}(\text{Co})_3\text{bipyCH}_2\text{CN}$	Ber.: 25,45 Gef.: 25,09	47,74 47,69	2,62 2,41	11,13 11,40	72,5	dunkelrot
$\text{Mo}(\text{Co})_3\text{phenCH}_2\text{OH}$	Ber.: 24,47 Gef.: 24,35	49,00 48,61	3,64 2,28	7,15 6,83	86	dunkelviolett
$\text{Mo}(\text{Co})_3\text{phenO}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	Ber.: 22,12 Gef.: 22,37	52,65 52,48	4,15 4,96	6,45 6,27	93,4	schwarz
$\text{Mo}(\text{Co})_3\text{phenC}_4\text{H}_8\text{O}^+$	Ber.: 22,20 Gef.: 22,03	52,79 52,21	3,70 3,80	6,48 6,25	56	schwarz
$\text{W}(\text{Co})_3\text{bipyO}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	Ber.: 36,94 Gef.: 36,62	40,96 40,87	3,67 3,08	5,62 5,98	89,5	schwarz

+) $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ = THF

IV) Umsetzungen von $C_7H_8M(CO)_3$ ($M = Mo, W$) mit bipy
bzw. phen in unpolaren Lösungsmitteln.

Versuchsbedingungen:

Einwaage: 1 mmol $C_7H_8M(CO)_3$ und

1,2 - 1,5 mmol bipy bzw. phen

Lösungsmittel: 25 - 30 ml Benzol oder Cyclohexan

Reaktionstemperatur für $M = Mo$: 50 - 60°

für $M = W$: 20 - 40°

Reaktionszeit für $M = Mo$: 24 Stunden

für $M = W$: 36 Stunden

Die entstehenden Kristalle von $[M(CO)_3D]_2$ ($M = Mo, W$; $D = bipy, phen$) werden so lange mit Benzol gewaschen, bis das Filtrat farblos erscheint. Die rot- bis dunkelviolett gefärbten Verbindungen, insbesondere die Komplexe des Wolframs, sind temperatur- und lichtempfindlich und werden zweckmäßigerweise bei -30° unter Lichtausschluß aufbewahrt.

Tab. 12: Analysenergebnisse der Verbindungen $[M(CO)_3D]_2$
 ($M = Mo, W$; $D = bipy = C_{10}H_8N_2$ bzw. $phen = C_{12}H_8N_2$)

Verbindung	M(%)	C(%)	H(%)	N(%)	Ausbeute(%)
$[Mo(CO)_3bipy]_2$	Ber.: 28,54	46,44	2,40	8,33	92,1
	Gef.: 27,98	46,32	2,71	8,09	
$[Mo(CO)_3phen]_2$	Ber.: 26,64	50,02	2,24	7,78	85,5
	Gef.: 26,34	49,94	2,87	7,51	
$[W(CO)_3bipy]_2$	Ber.: 43,35	36,82	1,90	6,61	95
	Gef.: 43,12	36,92	2,28	6,43	
$[W(CO)_3phen]_2$	Ber.: 41,03	40,21	1,80	6,25	95,4
	Gef.: 40,84	40,87	2,08	6,98	

V) Umsetzungen von $C_7H_8Cr(CO)_3$ mit bipy bzw. phen in unpolaren Lösungsmitteln.

Einwaagen: 1 mMol $C_7H_8Cr(CO)_3$ und

2 mMol bipy bzw. phen

Lösungsmittel: 25 ml Cyclohexan

Reaktionstemperatur: 60°

Reaktionszeit: 2 - 3 Tage

Die entstehenden, dunkelgefärbten Kristalle werden mit etwa 100 ml Petroläther gewaschen und anschließend mit THF extrahiert, wobei rotes $Cr(CO)_4bipy$ bzw. $Cr(CO)_4phen$ in Lösung geht, das mit Petroläther wieder ausgefällt werden kann. Die zurückbleibende schwarze Substanz erweist sich IR-spektroskopisch als verunreinigtes $Cr(CO)_2bipy_2$ bzw. $Cr(CO)_2phen_2$.

Ausbeute an $Cr(CO)_4bipy$: 42% d.Th.

an $Cr(CO)_4phen$: 31,7 % d.Th.

VI) Darstellung von $[Cr(CO)_3bipy]_2$

Einwaage: 1 mMol $Cr(CO)_3bipyCH_3OH$ oder $Cr(CO)_3bipyTHF$

Lösungsmittel: 30 ml Benzol

Reaktionszeit: 36 Stunden

Reaktionstemperatur: 20°

Die mikrokristalline Verbindung $[Cr(CO)_3bipy]_2$ wird bei Raumtemperatur mit Benzol und Petroläther extrahiert und am Hochvakuum getrocknet. Sie ist mit wenig $Cr(CO)_4bipy$ und $Cr(CO)_2bipy_2$ verunreinigt. Ausbeute ca. 75 % d.Th.

Analysenergebnisse:	Cr(%)	C(%)	H(%)	N(%)
$[Cr(CO)_3bipy]_2$	Ber.: 17,80	53,45	2,74	9,58
	Gef.: 17,61	52,66	3,25	9,89

VII) Umsetzungen von $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipy}]_2$ mit einzähnigen

Liganden L (L = NH_3 , pyr, $\text{P}\phi_3$, ϕPCl_2 , CN^- ;

pyr = C_5H_5 ; ϕ = C_6H_5).

a) $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipyNH}_3$:

Einwaage: 417 mg (0,62 mMol) $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipy}]_2$

Lösungsmittel: 25 ml flüss. NH_3

Reaktionstemperatur: 60° Reaktionszeit: 2 Tage

Es wird mit flüss. NH_3 und Benzol gewaschen und darauf der Kristallammoniak am Hochvakuum entfernt.

b) $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipy}(\text{pyr})$:

Einwaage: 220 mg (0,33 mMol) $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipy}]_2$ und

52 mg (0,66 mMol) pyr

Lösungsmittel: 35 ml Benzol

Reaktionstemperatur: 20° Reaktionszeit: 2 Tage

Nach dem Abfiltrieren wird mit Benzol gründlich ausgewaschen.

c) $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipyP}\phi_3$:

Einwaage: 150 mg (0,23 mMol) $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipy}]_2$ und

117 mg (0,45 mMol) $\text{P}\phi_3$

Lösungsmittel: 35 ml Benzol

Reaktionstemperatur: 60° Reaktionszeit: 2 Tage

Nach dem Abfiltrieren der Kristalle werden diese mit Benzol und Petroläther gewaschen.

d) $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipyP}\phi\text{Cl}_2$:

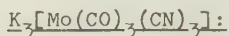
Einwaage: 516 mg (0,77 mMol) $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipy}]_2$ und

340 mg (1,92 mMol) ϕPCl_2

Lösungsmittel: 35 ml THF

Reaktionstemperatur: -10° Reaktionszeit: 2 Stunden

Die Reaktionslösung wird eingeeengt und bei -10° mit Petroläther versetzt. Die dunkelroten Kristalle werden mit kaltem Petroläther gewaschen.



Einwaage: 276 mg (0,41 mMol) $[Mo(CO)_3bipy]_2$ und

535 mg (8,2 mMol) KCN

Lösungsmittel: 25 ml flüss. NH_3

Reaktionstemperatur: 60° Reaktionszeit: 2 Tage

Der weiße, bipy-freie Niederschlag von $K_3[Mo(CO)_3(CN)_3]$ wird nach dem Waschen mit flüss. NH_3 IR-spektroskopisch identifiziert.

Tab. 13: Analysenergebnisse von $Mo(CO)_3bipyL$ ($L = NH_3$, pyr, $P\phi_3$, ϕPCl_2 ; bipy = $C_{10}H_8N_2$)

Verbindung	Mo(%)	C(%)	H(%)	N(%)	Ausbeute(%)
$Mo(CO)_3bipyNH_3$	Ber.: 27,16	44,21	3,14	11,94	17
	Gef.: 27,41	43,91	3,46	12,24	
$Mo(CO)_3bipy(pyr)$	Ber.: 23,08	52,10	3,15	10,12	81
	Gef.: 23,60	52,41	3,18	10,57	
$Mo(CO)_3bipyP\phi_3$	Ber.: 16,05	62,24	3,87	4,68	80
	Gef.: 16,51	61,85	4,25	4,77	
$Mo(CO)_3bipyP\phi Cl_2$	Ber.: 18,68	44,45	2,53	5,45	83
	Gef.: 18,91	44,76	2,93	5,60	

VIII) Oxydation von $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{D}]_2$ (D = bipy, phen).

a) $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{DJ}]_2$:

Zur Darstellung von $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{DJ}]_2$ werden 670 mg (1 mMol) $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{D}]_2$ in THF suspendiert und nach dem Ausfrieren mit flüss. Luft 2 mMol Jod als benzolische Jodlösung (etwa n/10) unter N_2 zugegeben. Nach dem Abschmelzen wird auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 3 Tagen wird die Reaktionslösung mit Petroläther versetzt und das auskristallisierte $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{DJ}]_2$ mit Petroläther gewaschen.

b) $[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{DJ}]_2$:

Die Darstellung von $[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{DJ}]_2$ aus $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{D}]_2$ und Jod (Molverhältnis 1 : 1) erfolgt in der gleichen Weise wie unter a) beschrieben. Reaktionstemperatur $120-140^\circ$; Reaktionszeit 2 Tage.

c) $[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{D}_2\text{JJ}]$ und $[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{D}_2\text{JJ}]_3$:

Es werden 0,25 mMol $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{D}]_2$ mit 0,5 mMol bipy bzw. phen und 0,5 mMol bzw. 1,0 mMol Jod als benzolische Jodlösung (etwa n/10) in einem Einschlußrohr in 10 ml THF bei 20° zur Reaktion gebracht. Nach ca. 48 Stunden können 2,15 Mol CO/ Mol $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{D}]_2$ (theor. 2 Mol) abgepumpt werden. Die Reaktionslösung wird mit Petroläther versetzt und das auskristallisierte Reaktionsprodukt mit wenig Benzol gewaschen.

Tab. 14: Analysenergebnisse von $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{D}_2\text{J}]_2$, $[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{D}_2\text{J}]_2$, $[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{D}_2\text{J}]$ und $[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{D}_2\text{J}]_3$
(D = bipy = $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$ bzw. phen = $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$).

	berechnet:					gefunden:					Ausbeute (%)
	Mo (%)	C (%)	H (%)	N (%)	J (%)	Mo (%)	C (%)	H (%)	N (%)	J (%)	
$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipy}_2\text{J}]_2$	16,91	26,46	1,37	4,75	43,12	16,77	26,65	1,70	4,62	43,21	62,5
$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{phen}_2\text{J}]_2$	15,93	29,34	1,31	4,56	42,08	16,43	29,51	1,20	4,67	41,34	53
$[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{bipy}_2\text{J}]_2$	22,10	33,74	1,89	6,56	29,18	22,58	33,82	2,30	6,71	29,03	65
$[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{phen}_2\text{J}]_2$	21,44	36,63	1,76	6,10	27,64	22,18	36,32	2,03	5,97	27,20	60
$[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{bipy}_2\text{J}]_3$	13,36	36,79	2,25	7,81	35,34	13,77	36,62	3,05	7,61	35,10	71,3
$[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{phen}_2\text{J}]_3$	12,52	40,80	2,10	7,32	33,12	12,26	40,00	2,65	7,43	33,34	68
$[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{bipy}_2\text{J}]_3$	9,87	27,14	1,66	5,77	52,23	9,81	27,78	2,15	6,03	52,49	87
$[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{phen}_2\text{J}]_3$	9,41	30,65	1,58	5,50	49,77	9,67	30,93	2,00	5,62	49,20	91

IX) Reduktion von $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipy}]_2$:

Einwaage: 335 mg (0,5 mmol) $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipy}]_2$ und

ca. 1 g Natrium und katalytische Mengen bipy

Lösungsmittel: 20 ml THF

Reaktionstemperatur: 20°

Reaktionszeit: 1-2 Tage

Während der Umsetzung muß stark gerührt werden um Zersetzungen zu vermeiden. Das $\text{Na}_2[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipy}]_2$ wird nach dem Filtrieren der Reaktionslösung mit Petroläther ausgefällt. Die schwarze, diamagnetische Substanz ist äußerst pyrophor. Ausbeute 280 mg (78 % d.Th.).

$\text{Na}_2[\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2]$ (718,33)

Ber.: Mo 26,72 C 43,42 H 2,23 N 7,79 Na 6,40

Gef.: Mo 26,40 C 42,03 H 2,66 N 7,56 Na 6,53

X) Umsetzungen von $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipy}]_2$ mit SO_2 :

Einwaage: 330 mg (0,5 mmol) $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipy}]_2$

Lösungsmittel: 15 ml flüss. SO_2

Reaktionstemperatur: 20°

Reaktionszeit: 1 Tag

Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels werden die Kristalle mit Benzol und Aceton gewaschen. Ausbeute 340 mg (89,6 % d.Th.).

$\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)\text{SO}_2$ (400,22)

Ber.: Mo 23,99 C 39,00 H 2,02 N 7,00 S 8,01

Gef.: Mo 23,64 C 39,24 H 2,16 N 7,23 S 7,87

$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipySO}_2$ erhält man auch, wenn man in eine Suspension von $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipy}]_2$ in THF etwa 1 Stunde lang SO_2 einleitet. Es ist auch aus $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3$, bipy und SO_2 zugänglich.

XI) Umsetzung von $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipy}]_2$ mit NO .

In eine Suspension von 335 mg (0,5 mmol) $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipy}]_2$ in 10 ml THF wird unter N_2 etwa 3 Stunden bei 20° NO eingeleitet. Die Lösung wird filtriert, das Filtrat mit Petroläther versetzt, und das ausgefallene $[\text{MoNO}(\text{CO})_2\text{bipy}]_2$ aus Benzol/Petroläther umgefällt. Schließlich wird in CH_2Cl_2 aufgenommen und die Lösung bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt. Sodann wird wenig Petroläther zugegeben, die Kristalle abfiltriert und mit Petroläther gewaschen. Ausbeute 96 mg (28,4 % d.Th.).

$\text{Mo}_2(\text{NO})_2(\text{CO})_4(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2$ (676,31)

Ber.: Mo 28,41 C 42,50 H 2,36 N 12,42

Gef.: Mo 28,27 C 42,32 H 2,40 N 12,27

Molekulargewichtsbestimmung in CH_2Cl_2 : Ber.: 676,31

Gef.: 642

Bei einem Ansatz, der zur Bestimmung des freigesetzten CO-Volumens im Einschlußrohr vorgenommen wurde, konnten 2,13 Mol CO/Mol $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipy}]_2$ (theor. 2 Mol) gefunden werden.

XII) Darstellung von $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipyX}]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$)

Einwaagen: je 1 mmol $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3$, bipy und $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{X}$

Lösungsmittel: 10 ml CH_3OH

Reaktionstemperatur für $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$: 20°

für $\text{X} = \text{J}$: 40°

Reaktionszeit: 2-3 Tage

Beim Versetzen der tiefvioletten Reaktionslösungen mit H_2O fallen die dunkelroten ($X = Cl$) bzw. tiefvioletten ($X = Br, J$) Verbindungen $[N(CH_3)_4][Mo(CO)_3bipyX]$ aus, die mit 20 ml H_2O und anschließend mit 5 ml THF und Äther gewaschen werden. Sie können notfalls, bei raschem Arbeiten, aus CH_3CN /Äther umgefällt werden.

Tab. 15: Analysenergebnisse von $[N(CH_3)_4][Mo(CO)_3bipyX]$.
($X = Cl, Br, J$; $bipy = C_{10}H_8N_2$)

	Mo(%)	C(%)	H(%)	N(%)	X(%)	Ausb.(%)
$[N(CH_3)_4][Mo(CO)_3bipyCl]$	Ber.: 21,52	45,71	4,48	9,41	7,96	55,1
	Gef.: 21,87	45,50	4,20	9,23	7,52	
$[N(CH_3)_4][Mo(CO)_3bipyBr]$	Ber.: 19,60	41,68	4,08	8,57	16,69	71,8
	Gef.: 18,96	41,72	3,72	8,38	17,00	
$[N(CH_3)_4][Mo(CO)_3bipyJ]$	Ber.: 17,82	38,00	3,73	7,83	23,65	55
	Gef.: 17,39	38,40	4,22	7,62	23,49	

XIII) Darstellung der Verbindungen $[M(CO)_3DX]^-$ ($M = Cr, Mo, W$;
 $D = bipy, phen$; $X = CN, NCS, N_3, SH$).

Einwaagen: je 1 mmol $C_7H_8M(CO)_3$ und bipy bzw. phen und

je 1 mmol KCN, KSCN, NaN_3 oder NaSH

Lösungsmittel: 15 ml CH_3OH + 5 ml H_2O

für $X = SH$ jedoch 20 ml THF

Reaktionstemperatur für $M = Cr$: 60°

für $M = Mo, W$: 20°

Reaktionszeit: 3 Tage

Die Verbindungen $K[Mo(CO)_3bipyCN]$, $K[Mo(CO)_3bipyNCS]$ und $K[W(CO)_3bipyCN]$ können aus den entsprechenden Reaktionslösungen direkt abfiltriert werden. Zur Entfernung von Über-

schüssigem KCN bzw. KSCN wäscht man mit H_2O und wenig CH_3OH oder THF.

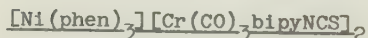
In allen anderen Fällen wird die Reaktionslösung filtriert, wobei man $M(CO)_3D(CH_3OH)$ bzw. $M(CO)_3D(THF)$ erhält. Darauf werden die anionischen Komplexe $[M(CO)_3DX]^-$ mit einer methanolischen Lösung von $[Ni(phen)_3]Cl_2$ bzw. $[P\phi_4]Cl$ ($\phi = C_6H_5$) ausgefällt. Zur Reinigung wäscht man rasch mit etwa 20 ml H_2O , 5 ml CH_3OH , 2 ml Aceton und 20-30 ml Äther.

Tab. 16: Eigenschaften der Verbindungen $[M(CO)_3DX]^-$

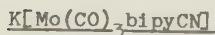


Farbe: schwarz

Magnetismus: $\chi_g = 2,57 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ $\mu_{\text{eff.}} = 2,865 \text{ B.M.}$



Farbe: schwarz



Farbe: dunkelviolett

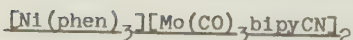
Magnetismus: diamagnetisch

Leitfähigkeit: 10,2 mg in 20,06 ml Aceton

$$\kappa_{200} = 5,6 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

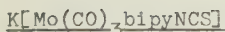
$$V = 804,6 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1}$$

$$\mu = 61,4 \text{ cm}^2 \text{ Mol}^{-1} \Omega^{-1}$$



Farbe: tiefviolett

Magnetismus: $\chi_g = 2,135 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ $\mu_{\text{eff.}} = 2,65 \text{ B.M.}$



Farbe: violett

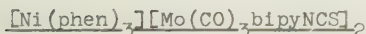
Magnetismus: diamagnetisch

Leitfähigkeit: 5 mg in 20,06 ml Aceton

$$\kappa_{20^\circ} = 2,15 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$$

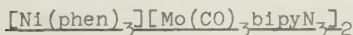
$$V = 1736,3 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1}$$

$$\mu = 81,1 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{Mol}^{-1}$$

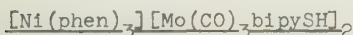


Farbe: dunkelviolett

Magnetismus: $\chi_g = 2,178 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$ $\mu_{\text{eff.}} = 2,672 \text{ B.M.}$

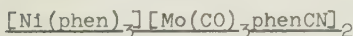


Farbe: dunkelviolett

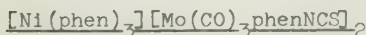


Farbe: schwarzblau

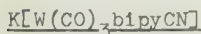
Magnetismus: $\chi_g = 2,165 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$ $\mu_{\text{eff.}} = 2,622 \text{ B.M.}$



Farbe: schwarzviolett



Farbe: schwarz



Farbe: dunkelviolett

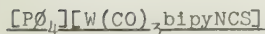
Magnetismus: diamagnetisch

Leitfähigkeit: 12,0 mg in 20,06 ml Acetonitril

$$\kappa_{20^\circ} = 8,68 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$$

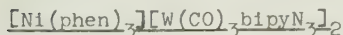
$$V = 816 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1}$$

$$\mu = 70,8 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{Mol}^{-1}$$



Farbe: schwarz

Magnetismus: diamagnetisch



Farbe: dunkelviolett

Verbindung	N ₁ (%) bzw. P (%)	K (%)	M (%)	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	Ausbeute (%)
[Ni (phen) ₃] [Cr (CO) ₃ bipyCN] ₂	Ber.: 4,75 Gef.: 4,51		8,42 8,96	62,18 62,06	3,24 3,72	13,60 13,88		21
[Ni (phen) ₃] [Cr (CO) ₃ bipyNCS] ₂	Ber.: 4,54 Gef.: 4,70		8,00 8,34	59,15 59,72	3,08 3,61	12,92 13,31	4,92 4,93	24,8
K [Mo (CO) ₃ bipyCN]	Ber.: Gef.:	9,75 10,01	23,92 23,23	41,82 41,42	1,99 1,81	10,47 10,09		65,6
[Ni (phen) ₃] [Mo (CO) ₃ bipyCN] ₂	Ber.: 4,46 Gef.: 4,13		14,53 14,86	58,05 57,86	3,23 3,37	12,69 12,93		24,5
K [Mo (CO) ₃ bipyNCS]	Ber.: Gef.:	9,02 8,80	22,14 21,97	38,77 39,01	1,85 1,81	9,71 9,49	7,39 7,51	58,0
[Ni (phen) ₃] [Mo (CO) ₃ bipyNCS] ₂	Ber.: 4,25 Gef.: 4,00		13,78 13,59	55,47 55,85	2,99 3,39	12,10 11,94	4,62 4,37	15,6
[Ni (phen) ₃] [Mo (CO) ₃ bipyN ₃] ₂	Ber.: 4,35 Gef.: 4,07		14,15 13,93	54,80 54,99	2,95 3,34	16,52 16,23		33,1
[PØ ₄] [Mo (CO) ₃ bipyN ₃] ₂	Ber.: 4,32 Gef.: 4,86		13,40 12,97	61,90 62,03	3,90 3,82	9,76 9,60		26,3
[Ni (phen) ₃] [Mo (CO) ₃ bipySH] ₂	Ber.: 4,34 Gef.: 3,98		14,35 14,10	55,65 55,15	3,14 3,02	10,47 10,31	4,78 4,66	67,1
[Ni (phen) ₃] [Mo (CO) ₃ phenCN] ₂	Ber.: 4,31 Gef.: 4,37		14,02 14,66	59,55 59,32	3,18 3,36	12,51 12,94		88

Tab. 17: Fortsetzung

Verbindung	N ^I ($\%$) bzw. P ($\%$)	K ($\%$)	M ($\%$)	C ($\%$)	H ($\%$)	N ($\%$)	S ($\%$)	Ausbeute ($\%$)
[Ni (phen) ₃][Mo (CO) ₃ phenNCS] ₂	Ber.: 4,09 Gef.: 3,92		13,37 13,10	56,97 56,55	2,81 2,62	11,72 11,97	4,47 4,20	73,1
K[W (CO) ₃ bipyCN]	Ber.: Gef.:	8,00 7,76	37,55 37,90	34,35 34,23	1,64 1,47	8,10 8,34		47,7
[Ni (phen) ₃][W (CO) ₃ bipyCN] ₂	Ber.: 3,92 Gef.: 4,15		24,58 23,97	51,30 51,55	2,67 2,98	11,20 11,34	4,09 3,85	22,6
[Ni (phen) ₃][W (CO) ₃ bipyNCS] ₂	Ber.: 3,75 Gef.: 4,03		23,53 23,51	49,15 49,40	2,56 2,73	10,72 10,46		49
[PØ ₄][W (CO) ₃ bipyNCS]	Ber.: 3,78 Gef.: 3,50		22,40 22,19	55,60 55,37	3,39 3,75	5,11 5,43	3,90 3,62	44,1
[Ni (phen) ₃][W (CO) ₃ bipyN ₃] ₂	Ber.: 3,84 Gef.: 3,47		24,02 24,44	48,56 48,63	2,61 2,82	14,63 14,24		37,3

XIV) Darstellung von $\text{Na}[\text{Mo}_2(\text{CO})_6\text{bipy}_2\text{BH}_4]$:

a) aus $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3$:

Einwaage: 514 mg (1,85 mMol) $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3$ und

290 mg (1,85 mMol) bipy und

35 mg (0,92 mMol) NaBH_4 (als ätherische Lösung)

Lösungsmittel: 20 ml Diäthyläther oder Diglym

Reaktionstemperatur: 20° Reaktionszeit: 3-5 Stunden

Die schwarzen Kristalle von $\text{Na}[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipy}]_2\text{BH}_4$ werden mit Äther bzw. Diglym gewaschen. Sie sind in polaren Solvenzien unter Abspaltung von $[\text{BH}_4]^-$ löslich, in unpolaren Lösungsmitteln sehr wenig löslich. Ausbeute 495 mg (75 % d.Th.).

b) aus $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipy}]_2$:

Einwaage: 270 mg (0,4 mMol) $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipy}]_2$ und

15,5 mg (0,41 mMol) NaBH_4 (als ätherische Lösung)

Lösungsmittel: 30 ml Diäthyläther

Reaktionstemperatur: 20° Reaktionszeit: 4 Stunden

Aufarbeitung wie unter a) beschrieben.

Ausbeute: 226 mg (79,5 % d.Th.)

$\text{Na}[\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{BH}_4]$ (710,19)

Ber.: Mo 27,02 C 43,95 H 2,82 N 7,89 Na 3,22

Gef.: Mo 26,90 C 44,10 H 2,66 N 7,23 Na 3,18/3,62

Magnetische Messung: diamagnetisch

Mit LiBH_4 läßt sich die analoge Lithiumverbindung darstellen.

Ber.: Li 1,01

Gef.: Li 1,32

Bor wurde qualitativ nachgewiesen; im IR-Spektrum treten eindeutig B-H-Absorptionen auf.

XV) Umsetzungen von $C_7H_8Mo(CO)_3$ mit en und X^-

($X = CN, NCS, N_3$).

Einwaagen: je 1 mMol $C_7H_8Mo(CO)_3$, en und

je 1 mMol KCN, KSCN oder NaN_3

Lösungsmittel: 9 ml CH_3OH + 3 ml H_2O

Reaktionstemperatur: 20^0 Reaktionszeit: 5 Tage

Das hellgelbe, mikrokristalline $K[Mo(CO)_3enCN]$ kann aus der entsprechenden Reaktionslösung direkt abfiltriert werden. Zur Reinigung wäscht man mit H_2O und CH_3OH .

In allen anderen Fällen werden die Reaktionslösungen filtriert, und die anionischen Komplexe $[Mo(CO)_3enX]^-$ mit methanolischen Lösungen von $[Ni(phen)_3]Cl_2$ oder $[P\phi_4]Cl$ ausgefällt. Die mikrokristallinen Substanzen werden mit H_2O , CH_3OH , wenig Aceton und Äther gewaschen.

Tab. 18: Analysenergebnisse der Komplexe $[Mo(CO)_3enX]^-$
($X = CN, NCS, N_3$; en = $C_2H_8N_2$)

	K/Ni	Mo(%)	C(%)	H(%)	N(%)	Ausb.(%)
$K[Mo(CO)_3enCN]$	Ber.: 12,81	31,44	23,62	2,64	13,78	31,8
	Gef.: 12,47	31,20	23,63	2,72	13,24	
$[P\phi_4][Mo(CO)_3enCN]$	P(%)					37,2
	Ber.: 5,12	15,85	59,51	4,66	6,94	
$[P\phi_4][Mo(CO)_3enNCS]$	Gef.: 4,97	15,50	59,76	5,08	6,63	16,8
	P(%)					
$[Ni(phen)_3][Mo(CO)_3enN_3]_2$	Ber.: 4,86	15,05	56,51	4,43	6,59	12,7
	Gef.: 5,03	15,92	56,55	4,62	6,69	
	Ni(%)					
	Ber.: 5,05	16,49	52,53	3,98	19,26	
	Gef.: 5,00	16,23	52,17	3,96	19,48	

Leitfähigkeit: 9,3 mg $K[Mo(CO)_3enCN]$ in 20,06 ml Aceton
 $\kappa_{20^0} = 1,0 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}cm^{-1}$; $V = 658 l \cdot Mol^{-1}$; $\mu = 65,9 \Omega^{-1}cm^2Mol^{-1}$.

XVI) Darstellung von $(OC)_3Mo(en)_3Mo(CO)_3$

Einwaage: 180 mg (0,66 mMol) $C_7H_8Mo(CO)_3$ und

120 mg (1,98 mMol) en

Lösungsmittel: 10 ml feuchtes Methanol

Reaktionstemperatur: 20° Reaktionszeit: 4 Tage

Die fahlgelbe, pulverige Substanz wird mit H_2O und CH_3OH gewaschen. Sie ist in allen gebräuchlichen Solvenzien unlöslich. Ausbeute 135 mg (75,8 % d.Th.).

$Mo_2(CO)_6(C_2H_8N_2)_3$ (540,27)

Ber.: Mo 35,60 C 26,65 H 4,45 N 15,53

Gef.: Mo 35,57 C 26,36 H 4,99 N 15,63

XVII) Darstellung von $Mo(CO)_2(TP)_2$

$\{TP = H_3C-C[CH_2-P(C_6H_5)_2]_3\}$

Einwaage: 54 mg (0,21 mMol) $(C_4H_6)_2Mo(CO)_2$ und

260 mg (0,415 mMol) TP

Lösungsmittel: 20 ml Cyclohexan

Reaktionstemperatur: 20° Reaktionszeit: 14 Tage

Die orangefarbenen, diamagnetischen Kristalle werden mit Cyclohexan gewaschen und aus THF/Petroläther umgefällt. Sie sind in Aceton, THF, CH_2Cl_2 und CH_3Cl leichtlöslich, in Petroläther praktisch unlöslich. Ausbeute 195 mg (69,7 % d.Th.).

$Mo(CO)_2(C_{41}H_{39}P_3)_2$ (1401,22)

Ber.: Mo 6,84 C 71,42 H 5,61 P 13,25

Gef.: Mo 6,57 C 71,39 H 6,03 P 13,52

Molekulargewichtsbestimmung in CH_2Cl_2 : Ber.: 1401,22

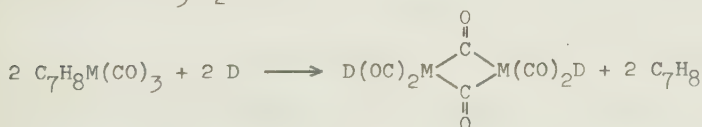
Gef.: 1320

Z u s a m m e n f a s s u n g

=====

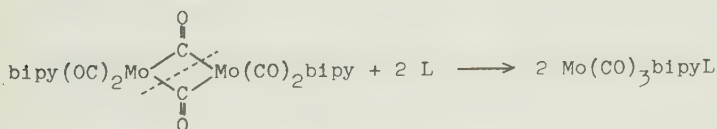
Bei den Umsetzungen der Cycloheptatrien-metall-tricarbonyl $C_7H_8M(CO)_3$ ($M = Cr, Mo, W$) mit 2,2'-Bipyridyl (bipy) bzw. 1,10-Phenanthrolin (phen) in polaren Lösungsmitteln ($L = CH_3OH, H_5C_2OC_2H_5, THF, CH_3COCH_3, CH_3CN$) werden die bisher nicht bekannten Verbindungen des Typs $M(CO)_3DL$ ($D = bipy, phen$) gebildet, die sich wegen der sehr schwachen Bindungen zwischen M und L als vorzügliche Ausgangssubstanzen zur Darstellung weiterer substituierter Hexacarbonyl der VI. Nebengruppe erweisen.

Im Gegensatz hierzu lassen sich aus $C_7H_8Mo(CO)_3$ bzw. $C_7H_8W(CO)_3$ und bipy bzw. phen in unpolaren Solvenzien die ebenfalls noch nicht bekannten, zweikernigen, CO-verbrückten Verbindungen $[M(CO)_3D]_2$ darstellen:



($M = Mo, W$; $D = bipy, phen$)

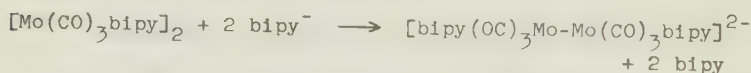
Speziell am $[Mo(CO)_3bipy]_2$ konnte gezeigt werden, daß sich diese neuen CO-verbrückten Komplexe mit einzähnigen N- und P-Liganden sowie mit SO_2 unter Aufspaltung der CO-Brücken zu den gemischten Tricarbonylverbindungen $Mo(CO)_3bipyL$ umsetzen:



[$L = NH_3, pyr, P(C_6H_5)_3, P(C_6H_5)Cl_2, SO_2$]

Bei der Oxydation von $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{D}]_2$ (D = bipy, phen) mit Jod oder mit Jod in Gegenwart von bipy bzw. phen erhält man die auch auf anderen Wegen zugänglichen, kovalenten und ionogenen Verbindungstypen $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{DJ}_2]_2^{+II}$, $[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{DJ}]_2^{+I}$, $[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{D}_2\text{J}]_2^{+II}$ und $[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{D}_2\text{J}]_3^{+II}$, in denen das Metall meist 7-fach koordiniert ist.

Reduziert man dagegen $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipy}]_2$ mit Natrium in Anwesenheit katalytischer Mengen bipy, so kann gemäß:



ein Substitutionsprodukt des $[\text{Mo}_2(\text{CO})_{10}]^{2-}$ -Anions dargestellt werden, in dem insgesamt 4 CO durch 2 bipy ersetzt sind.

Isoster zum $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipy}]_2^{2-}$ ist die Verbindung $\text{bipy}(\text{OC})_2(\text{ON})\text{Mo}-\text{Mo}(\text{NO})(\text{CO})_2\text{bipy}$, die sich bei der Umsetzung von $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipy}]_2$ mit NO bildet:



Mit der erstmaligen Darstellung von $[\text{bipy}(\text{OC})_3\text{Mo}-\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipy}]^{2-}$ und $\text{bipy}(\text{OC})_2(\text{ON})\text{Mo}-\text{Mo}(\text{NO})(\text{CO})_2\text{bipy}$ konnten neue, diamagnetische, xenonkonfigurierte Komplexe der VI. Nebengruppe mit Metall-Metall-Bindungen zugänglich gemacht werden.

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit den schon lange gesuchten Tricarbonyl-metallat(O)-anionen der Zusammensetzung $[\text{M}(\text{CO})_3\text{bipyX}]^-$, $[\text{M}(\text{CO})_3\text{phenX}]^-$ bzw. $[\text{M}(\text{CO})_3\text{enX}]^-$, die sich aus $\text{C}_7\text{H}_8\text{M}(\text{CO})_3$ (M = Cr, Mo, W) und den zweizähnigen Liganden bipy, phen und en bei gleichzeitiger Anwesenheit von X^- bilden:



(M = Cr, Mo, W; D = bipy, phen, en; X = Cl, Br, J, CN, NCS, N₃, SH)

Auf diesem einfachen Wege war es somit möglich, substituierte $[\text{M}(\text{CO})_5\text{X}]^-$ -Anionen zu erhalten, die durch unmittelbare CO-Substitution nicht dargestellt werden können.

Die neuen Verbindungstypen werden durch Analyse, Molekulargewichtsbestimmungen, magnetische Messungen und ihre IR-Spektren charakterisiert.

Lebenslauf

Günther Erwin Edwin Lehnert,
geboren am 27. Februar 1941 in Bamberg
als Sohn des Stadthauptsekretärs Hans Lehnert
und seiner Ehefrau Marta, geb. Schmidt.

Schulbildung und Studium:

1947 - 1951 Volksschule in Bamberg
1951 - 1960 Oberrealschule in Bamberg

Reifezeugnis dieser Schule vom 13. Juli 1960.

Seit dem Wintersemester 1960/61 Studium der Chemie an der
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg und der
Freien Universität Berlin.

Diplomchemiker-Vorexamen am 17. Februar 1964

Diplomchemiker-Hauptexamen am 1. Dezember 1967

Diplomarbeit vom März 1967 bis Dezember 1967:

"Zur Kenntnis der Reaktionsweisen von Olefin-Metall-Kohlen-
oxid-Komplexen der VI. Nebengruppe."

Vom 1. Oktober 1967 bis 31. März 1968 studentische bzw.
wissenschaftliche Hilfskraft, seit 1. April 1968 Verwalter
einer Wissenschaftlichen Assistentenstelle am Institut
für Anorganische Chemie II der Universität Erlangen-
Nürnberg.

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990
